Problemas de Termodinámica fundamental

José María Sala Lizarraga
Luis María López González
Felipe Jiménez Montalvo

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

PROBLEMAS
DE
TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL

MATERIAL DIDÁCTICO

Ingenierías

nº 12

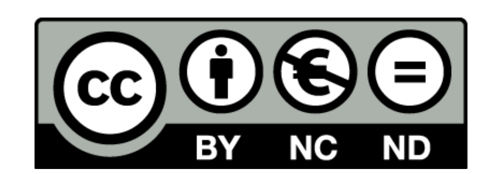
José María Sala Lizarraga
Luis María López González
Felipe Jiménez Montalvo

PROBLEMAS
DE
TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL

Segunda Edición

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Servicio de Publicaciones



publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

ISBN: 978-84-694-1723-2

LA VIDA
¿Qué es la vida
sino buscar,
hallar,
perder
y seguir buscando
de forma diferente?
¿Y la muerte?
¿Qué no es la muerte?
(LMLG)

A Chicho, in memoriam
A Eduardo, in vitam
A todos los Profesores de la Universidad
de La Rioja, in posterum

PRÓLOGO

*Este libro de problemas titulado "**PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL**" tiene como objetivo servir de texto de problemas en las diversas asignaturas relacionadas directamente con la Termodinámica Aplicada cuya docencia imparten los profesores del Área de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de La Rioja, tanto en el Primero como en el Segundo Ciclo de la Carrera de Ingeniería Industrial.*

*Al escribirlo se han pretendido dos finalidades básicas. Una es el presentar un libro moderno de **Problemas de Termodinámica Fundamental**, necesario para que todos los estudiantes de la carrera de Ingeniero Industrial completen su formación para abordar el estudio termodinámico de los problemas que la Ingeniería Térmica y Energética presentan. Además, se ha pretendido presentar los contenidos de forma que los alumnos comprendan con rigor y claridad los principios y aplicaciones de la Termodinámica, para que puedan utilizarlos con seguridad y eficacia.*

Este libro forma parte de nuestra serie de libros sobre Termodinámica Fundamental (Teoría y Problemas), habiéndose seguido el mismo enfoque.

La experiencia nos demuestra que la asimilación de los conceptos sólo es posible si la enseñanza de la teoría va acompañada de unas clases de aplicación que servirán de afianzamiento y comprensión de la misma. El alumno debe quedar capacitado para afrontar global e inteligentemente la solución de los problemas que se le plantean al Ingeniero Industrial en el campo de su actividad profesional. Siempre hemos mantenido que la primera y mejor práctica es el profundo conocimiento de la teoría y de sus aplicaciones.

*Este libro de "**PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL**" es el fruto de una estrecha y fecunda colaboración con el responsable de la docencia de Termodinámica dentro del Departamento de Máquinas y Motores Térmicos de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao.*

Queremos, finalmente, agradecer a los demás profesores de Termodinámica sus sugerencias y comentarios, amén de sus valiosas experiencias, tendentes a una mejora en la calidad de este libro de texto. Este agradecimiento lo hacemos extensivo a los profesionales del mundo de la industria.

Logroño, marzo de 2.000.

Los autores.

CAPÍTULO I

Unidades y Sistemas de Unidades.
Introducción al análisis dimensional.

1.1.- Expresar en las unidades que se indican, las magnitudes siguientes:

1) 100 bar en atm, N/cm^2 y torr.
2) 50 kJ en erg, kcal y kWh.
3) 30 kW en kp m/s, N cm/h y erg/min.
4) 1 g/cm^3 en Kg/m^3 y utm/dm^3.
5) 50 kg de N_2 en moles kmoles, siendo Pm N_2 = 28.
6) 0,065 cal/s. cm en kN /min y CV/dm.
7) $8m^2/s^2$ en kcal /g y kWh/kg.
8) 3 kJ/K·kg en erg/g·K y bar. Cm^3 /kg .ºF.
9) 20 ºC en K, ºF y R y 250 R en ºC y K.

Solución:

1)

$$100\,bar = 100\,bar\,\frac{1\,atm}{1{,}01325\,bar} = \boxed{98{,}692\,atm}$$

$$100\,bar = 100\,bar\,\frac{10^5\,N/m^2}{1\,bar}\,\frac{1\,m^2}{100\,cm^2} = \boxed{10^5\;N/cm^2}$$

$$100bar = 100bar\,\frac{1atm}{1{,}01325bar}\,\frac{760Torr}{1atm} = \boxed{7{,}4994\cdot 10^4 Torr}$$

2)

$$50kJ = 50kJ\frac{10^{10}erg}{1kJ} = \boxed{5\cdot 10^{11} erg}$$

$$50kJ = 50kJ\frac{1kcal}{4{,}186kJ} = \boxed{11{,}942kcal}$$

$$50kJ = 50kJ\frac{1kWh}{3600kJ} = \boxed{13{,}89\cdot 10^{-3}kWh}$$

3)

$$30kW = 30kW\,\frac{1kNm/s}{1kW}\,\frac{1kp}{9{,}80665\cdot 10^{-3}kN} = \boxed{2{,}941995\cdot 10^3 kpm/s}$$

$$30kW = 30Kw\,\frac{1kNm/s}{1kW}\,\frac{10^3N}{1kN}\,\frac{10^2cm}{1m}\,\frac{3600s}{1h} = \boxed{1{,}08\cdot 10^{10}\,Ncm/h}$$

$$30kW = 30kW\,\frac{1kJ/s}{1kW}\,\frac{10^{10}erg}{1kJ}\,\frac{60s}{1min} = \boxed{18\cdot 10^{12}\,erg/min}$$

4)

$$1g/cm3 = 1g/cm^3 \frac{1kg}{10^3 kW} \frac{10^6 cm^3}{1m^3} = \boxed{10^3 kg/m^3}$$

$$1g/cm3 = 1g/cm^3 \frac{1utm}{9{,}80665 \cdot 10^3 g} \frac{10^3 cm^3}{1dm^3} = \boxed{0{,}10197162 utm/dm^3}$$

5)

$$50kg \frac{1mol}{28 \cdot 10^{-3} kg} = 1785{,}71 moles = \boxed{1{,}785 kmoles}$$

6)

$$0{,}065 cal/scm = 0{,}065 cal/scm \frac{4{,}186 \cdot 10^{-3} kJ}{1cal} \frac{1kNm}{1kJ} \frac{60s}{1min} \frac{10^2 cm}{1m} = \boxed{1{,}63254 kN/min}$$

$$0{,}065 cal/scm = 0{,}065 cal/scm \frac{4{,}186J}{1cal} \frac{1kpm}{9{,}80665J} \frac{1CV}{75kpm/s} \frac{10cm}{1dm}$$

$$\boxed{0{,}065 cal/scm = 3{,}699394 \cdot 10^{-3} CV/dm}$$

7)

$$8m^2/s^2 = 8kgm^2/kgs^2 \frac{1J}{1kgm^2/s^2} \frac{1kcal}{4186J} \frac{1kg}{10^3 g}$$

$$\boxed{8m^2/s^2 = 1{,}91 \cdot 10^{-6} kcal/g}$$

$$8m^2/s^2 = 8kgm^2/kgs^2 \frac{1J}{1kgm^2/s^2} \frac{1kWh}{3{,}6 \cdot 10^6 J} = \boxed{2{,}22 \cdot 10^{-6} kWh/kg}$$

8)

$$3kJ/Kkg = 3KJ/Kkg \frac{10^{10} erg}{1kJ} \frac{1kg}{10^3 g} = \boxed{3 \cdot 10^7 erg/gK}$$

$$3kJ/Kkg = 3kJ/Kkg \frac{1kNm^3/m^2}{1kJ} \frac{1bar}{10^2 kN/m^2} \frac{10^6 cm^3}{1m^3} \frac{1K}{9/5°F}$$

$$\boxed{3kJ/Kkg = 1{,}66 \cdot 10^4 bar \cdot cm^3/°Fkg}$$

9)

$$20°C: \quad t(°F) = \frac{9}{5} t(°C) + 32 = \frac{9}{5} 20 + 32 = \boxed{68\,°F}$$

$$20°C: \quad T(K) = t(°C) + 273{,}15 = \boxed{293{,}15\,K}$$

$$20°C: \quad T(R) = t(°F) + 459{,}67 = \boxed{527{,}67\,R}$$

$$250\,R: \quad t(°F) = 250 - 459{,}67 = \boxed{-209{,}67\,°F}$$

$$250\,R: \quad t(^{o}C) = \frac{5}{9}t(^{o}F) - 32 = \boxed{-148{,}48\,^{o}C}$$

$$250\,R: \quad T(K) = t(^{o}C) + 273{,}15 = \boxed{124{,}67\,K}$$

1.2.- Sabiendo que el peso molecular del O_2 es 32, expresar la constante R = 8,31 J/K·mol en las unidades siguientes:

1) atm·l/K·mol 2) erg/K·kg 3)bar·m^3/K·kmol
4)kp·cm/K·g 5) W·h/K·kg 6) m^2/K·seg^2

Solución:

1)

$$R = \frac{8{,}31J}{K \cdot mol}\frac{1Nm^3/m^2}{1J}\frac{1bar}{10^5 N/m^2}\frac{1atm}{1{,}01325bar}\frac{10^3 l}{1m^3} = \boxed{0{,}082013 atm \cdot l / mol \cdot K}$$

2)

$$R = \frac{8{,}31J}{K \cdot mol}\frac{10^7 erg}{1jul}\frac{1mol}{32 \cdot 10^{-3}kg} = \boxed{2{,}596 \cdot 10^9 erg/K \cdot kg}$$

3)

$$R = \frac{8{,}31J}{K \cdot mol}\frac{1Nm^3/m^2}{1J}\frac{1bar}{10^5 N/m^2}\frac{10^3 mol}{1kmol} = \boxed{8{,}31 \cdot 10^{-2} bar \cdot m^3/K \cdot kmol}$$

4)

$$R = \frac{8{,}31J}{K \cdot mol}\frac{1Nm}{1J}\frac{1kp}{9{,}80665N}\frac{10^2 cm}{1m}\frac{1mol}{32g} = \boxed{0{,}02648075 \cdot 10^2 kp \cdot cm/K \cdot g}$$

5)

$$R = \frac{8{,}31J/s}{(K \cdot mol/s)}\frac{1W}{1J/s}\frac{1h}{3600s}\frac{1mol}{32 \cdot 10^{-3}kg} = \boxed{0{,}0721 Wh/K \cdot kg}$$

6)

$$R = \frac{8{,}31J}{K \cdot mol}\frac{Kgm^2/s^2}{1J}\frac{1mol}{32 \cdot 10^{-3}kg} = \boxed{259{,}68 m^2/K \cdot s^2}$$

1.3.- Sabiendo que el peso específico del aire en condiciones normales es 1,293kg/m^3, determinar el valor de la constante R del gas ideal aire, expresada en las unidades siguientes:

1) J/K·kg	2) l·atm/K·kg	3) kp·m/K·kg
4) kcal/K·kg	5) J/K·kmol	6) l·atm/K·kmol
7) kp·m/K·kmol	8) kcal/K·kmol	9) J/K·Nm^3
10) l·atm/K·Nm^3	11) kp·m/K·Nm^3	12) kcal/K·Nm^3

NOTA: 1 atm = 10330 kp/m^2 = 10330 · 9,81 N/m^2.

Solución:

1)

$$R = \frac{10.330 \cdot 9{,}81 \cdot \frac{1}{1{,}293}}{273} = \frac{10.330 \cdot 9{,}81}{273 \cdot 1{,}293} = \boxed{287{,}08335 \frac{J}{K \cdot kg}}$$

2)

$$R = \frac{1 \frac{1}{1{,}293} 1000}{273} = \frac{1000}{273 \cdot 1{,}293} = \boxed{2{,}83295 \text{atm} \frac{\text{l}}{\text{K} \cdot \text{kg}}}$$

3)

$$R = \frac{10330 \frac{1}{1{,}293}}{273} = \frac{10330}{273 \cdot 1{,}293} = \boxed{29{,}264737 \frac{kpm}{K \cdot kg}}$$

4)

$$R = \frac{10330 \cdot (1/1{,}293) \cdot (1/427)}{273} = \frac{10.330}{273 \cdot 1{,}293 \cdot 427} = \boxed{0{,}068535 \frac{kcal}{K \cdot kg}}$$

Base para 5, 6, 7 y 8: 1 kmol ocupa 22,4 m^3 (en condiciones normales).

5)

$$R = \frac{10330 \cdot 9{,}81 \cdot 22{,}4}{273} = \boxed{8314{,}856 \frac{J}{K \cdot kg}}$$

6)

$$R = \frac{1 \cdot 22400}{273} = \boxed{82{,}0513 \frac{atm \cdot l}{K \cdot kg}}$$

7)

$$R = \frac{10330 \cdot 22{,}4}{273} = \boxed{847{,}59 \frac{kpm}{K \cdot kg}}$$

8)

$$R = \frac{10330 \cdot 22{,}4 \frac{1}{427}}{273} = \boxed{1{,}985 \frac{kcal}{K \cdot kg}}$$

Base para 9, 10, 11 y 12 : $1Nm^3 = \frac{10330 \cdot 9{,}81}{273 \cdot 8{,}314} = 44{,}65mol$

9)

$$R = \frac{10330 \cdot 9{,}81 \cdot 1}{273} = \boxed{371{,}2 \frac{J}{K \cdot Nm^3}}$$

10)

$$R = \frac{1 \cdot 1000}{273} = 3{,}663 \frac{atm \cdot l}{K \cdot Nm^3} = \boxed{82{,}051 \frac{atm \cdot l}{K \cdot kmol} \frac{44{,}65 \cdot 10^{-3}\,kmol}{1 Nm^3}}$$

11)

$$R = \frac{10330 \cdot 1}{273} = \boxed{37{,}839 \frac{kgm}{K \cdot Nm^3}}$$

12)

$$R = \frac{10330 \cdot 1 \cdot \dfrac{1}{427}}{273} = \boxed{0{,}08862 \frac{kcal}{K \cdot Nm^3}}$$

1.4.- El coeficiente de transmisión de calor desde un caudal (o a un caudal) de gas que fluye por una tubería en régimen turbulento es :

$$h = 2{,}75\frac{c_p G^{0,8}}{D^{0,2}}$$

donde :
h es el coeficiente de transmisión de calor expresado en kcal / (h)(m^2)(ºC)
c_p es la capacidad térmica específica a presión constante expresado en kcal/(kg)(ºC)
D es el diámetro interno de la tubería en cm.
G es el caudal másico por unidad de sección, en kg/(s) (m^2)

Transformar la relación anterior en otra en la que las unidades utilizadas sean las siguientes:
h en J/ (s) (m^2) (ºF) ; cp en cal/(g) (ºC) ; D en M ; G en g/(s) (cm^2)

Solución:

Se trata de transformar la ecuación dada en la nueva forma:

$$\lambda = \lambda' \frac{c_p' \, G' 0{,}8}{D' 0{,}2}$$

donde h', cp', G' y D' son los valores numéricos que corresponden a los h, cp, G y D pero expresados en la nuevas unidades y donde es el nuevo coeficiente que resulta . Así, el valor h´será tal que :

$$h\frac{Kcal}{(h)(m^2)(^oC)} = h'\frac{J}{(s)(m2)(^oF)}\frac{1Kcal}{4{,}18x10^3 J}\frac{3600s}{1h}\frac{9/5(^oF)}{1^oC} = 1{,}548h'\frac{Kcal}{(h)(m2)(^oC)}$$

y por tanto :

h = 1,548h'.

Nota: Puesto que h es inversamente proporcional a una diferencia de temperaturas, la relación entre ºC y ºF expresa la equivalencia entre la magnitud de un grado Celsius y la de un grado Farenheit.

$$c_p\frac{Kcal}{(Kg)(^oC)} = c_p'\frac{cal}{(g)} = c_p'\frac{cal}{(g)(^oC)}\frac{1Kcal}{10^3 cal}\frac{10^3 g}{1Kg} = c_p'\frac{Kcal}{(Kg)(^oC)}$$

$c_p = c_p´$

$$Dcm = D' \, m = D' \, m\frac{100cm}{1m} = 100D' \, cm$$

D =100D' y $D^{0,2}$ =2,51$D^{0,2}$

$$G\frac{Kg}{(s)(m^2)} = G'\frac{g}{(s)(cm^2)}\frac{1Kg}{10^3 g}\frac{104cm^2}{1m^2} = 10G'\frac{Kg}{(s)(m^2)}$$

G = 10G' y $G^{0,8}$=6,31$G'^{0,8}$

Por lo tanto :

$$1{,}548h' = 27{,}5\frac{c_{P'}6{,}31G'^{0,8}}{2{,}51D'^{0,2}}$$

es decir :

$$\boxed{h' = 44{,}659\frac{c_{P'}G'^{0,8}}{D'^{0,2}}}$$

Otra manera de resolver el problema es deducir las unidades correspondientes a la constante numérica 27,5 y convertir esta constante según nuevas unidades. Así las unidades del coeficiente 27,5 resultan ser:

$$\frac{(s)^{0,8}(cm^{0,2})(Kg^{0,2})}{(h)(m^{0,2})}$$

mientras que las de l' son:

$$\frac{(J)(g^{0,2})(^oC)(cm^{1,6})}{(s^{0,2})(m^{1,8})(^oF)(cal)}$$

Expresando las primeras en función de las segundas resulta :

$$27{,}5\frac{(s)^{0,8}(cm^{0,2})(Kg^{0,2})}{(h)(m^{0,4})} = 2{,}75\frac{(s)^{0,8}(cm^{0,2})(Kg^{0,2})}{(h)(m^{0,4})}\frac{1h}{3600s}\frac{cm1{,}6}{cm^{0,2}cm^{1,4}}\frac{100^{1,4}cm^{1,4}}{m^{1,4}}$$
$$\frac{1000^{0,2}g^{0,2}}{Kg^{0,2}}\frac{1^oC}{9/5^oF}\frac{4{,}186J}{1cal} = 44{,}6598\frac{(J)(g^{0,2})(^oC)(cm^{1,6})}{(s^{0,2})(m^{1,8})(^oF)(cal)}$$

y por lo tanto:

$$\boxed{l' = 44{,}66}$$

1.5.- Dada la relación entre valores numéricos $c = 338\sqrt{R \cdot T}$ en la que el valor de R se expresa en (kp) (m) /(K) (kg) , T en (K) y c es una velocidad en (cm/s), transformar dicha relación entre valores numéricos en una relación entre magnitudes y comprobar que el coeficiente es adimensional.

Solución:

Si llamamos M a una magnitud cualquiera, UM a la unidad elegida y siendo M el valor numérico de esa magnitud para esa unidad elegida se tiene que M = [M] UM de aquí despejamos [M] = M / UM.
La relación entre valores numéricos que nos dan en el enunciado, vamos a transformarla en una relación entre magnitudes:

$$\frac{c}{cm/s} = 338\sqrt{\frac{R}{(kp)(m)/(K)(kg)}\frac{T}{K}}$$

donde c, R y T son ahora magnitudes.

$$c = 338cm/s\sqrt{\frac{kg}{(kp)/(m)}}\sqrt{RT} \qquad (1)$$

y como

$$\left(\frac{kg}{(kp)(m)}\right)^{1/2} = \left(\frac{(kg)(s^2)}{(utm)(m^2)}\frac{1utm}{9{,}8kg)}\right)^{1/2}$$

Llevándolo a la igualdad (1) resulta :

$$c = 338cm/s\frac{1m}{10^2cm}\frac{1s/m}{\sqrt{9{,}8}}\sqrt{RT} = \boxed{1{,}0797\sqrt{RT}}$$

Esto es una relación entre magnitudes, por lo que independientemente del sistema de unidades que tenemos, la relación se tiene que satisfacer. Finalmente, para que se cumpla la condición de homogeneidad dimensional, el coeficiente 1,0797 tiene que ser uno adimensional.
Para comprobarlo, utilizaremos el sistema [S.I] en el que las dimensiones fundamentales son :[M] [L] [Z] y [T] (Z= tiempo, T= Temperatura). Las ecuaciones de dimensiones de las magnitudes consideradas son:

$$\left.\begin{array}{l} c \triangleright [LZ^{-1}] \\ R \triangleright \left[\dfrac{MLZ^{-2}L}{MT}\right] = [L^2Z^2T^{-1}] \\ T \triangleright [T] \end{array}\right\} (RT)^{1/2} = [(L^2Z^{-2}T^{-1})(T)]^{1/2} = [LZ^{-1}] c.q.d$$

1.6.- Obtener las ecuaciones dimensionales de la longitud, la masa y el Tiempo, en un sistema en el que se toman como dimensiones fundamentales la aceleración [A], la densidad [D] y la superficie [S].

1) ¿Cuales serán en m, kg y s respectivamente, los valores de las unidades de longitud, masa y tiempo en ese sistema, tomando como unidades fundamentales: la aceleración de la gravedad (10 m/s^2); la densidad del agua (1 g/cm^3) y la superficie de un cuadrado de 10 m de lado?.

2) EE.DD en este sistema, del trabajo, potencia y presión.

Solución:

1) Las ecuaciones dimensionales en el S.I. de la [A], [D], [S] son respectivamente las siguientes:

$$[A] = [L][Z]^{-2}$$
$$[D] = [M][L]^{-3}$$
$$[S] = [L]^{2}$$

de la tercera ecuación podemos despejar L

$$[L] = [S]^{1/2}$$

Luego

$$\boxed{UL = 10\ m}$$

De la segunda ecuación despejamos la masa [M]

$$[M] = [D][L]^{3} = \boxed{[D][S]^{3/2}}$$

luego

$$UM = UD \cdot US^{3/2} = 1\frac{g}{cm^3}1\frac{kg}{103\,g}106\frac{cm^3}{m^3}100^{3/2}\ m^3 = 10^6\ kg$$

y de la primera despejaremos el tiempo [Z]

$$[Z]^2 = \frac{[L]}{[A]} = [L]\cdot[A]^{-1} \rightarrow [Z] = \left[L^{1/2}\right]\cdot[A]^{-1/2} \Rightarrow \boxed{[Z] = [S]^{1/4}\cdot[A]^{-1/2}}$$

luego

$$UZ = US^{1/4}\cdot UA^{1/2} = 100^{1/4}\ m^{1/2}\cdot 10^{-1/2}\left(\frac{m}{s^2}\right)^{-1/2} \Rightarrow \boxed{UZ = 1\,s}$$

2)

$$[W] = [M]\cdot[L]^2\cdot[Z]^{-2} = [D]\cdot[S]^{3/2}\cdot[S]\cdot[S]^{-1/2}\cdot[A] = \boxed{[D]\cdot[S]^2\cdot[A]}$$

$$[N]=[M]\cdot[L]^2\cdot[Z]^{-3}=[D]\cdot[S]^{3/2}\cdot[S]\cdot[S]^{-3/4}\cdot[A]^{3/2}=\boxed{[D]\cdot[S]^{7/4}\cdot[A]^{3/2}}$$

$$[P]=[M]\cdot[L]^{-1}\cdot[Z]^{-2}=[D]\cdot[S]^{3/2}\cdot[S]^{-1/2}\cdot[S]^{-1/2}\cdot[A]=\boxed{[D]\cdot[S]^{1/2}\cdot[A]}$$

CAPÍTULO II

Distintas maneras de expresar La composición de una mezcla.

2.1.- Una solución binaria de volumen V en l y densidad ρ en g/l, contiene N_1 moles del compuesto 1 de peso molecular Pm_1 y N_2 moles del componente 2 de peso molecular Pm_2.
Encontrar las relaciones entre la concentración c_2 en g/l y la molalidad m_2 del componente 2 con su fracción molar x_2.
$M_1=N_1\cdot Pm_1$; $M_2=N_2\cdot Pm_2$; $V=M / \rho$ (Con esto calcularemos la concentración de cada elemento).

Solución:

$$C_2 = \frac{N_2 \cdot Pm_2}{V} = \frac{N_2 \cdot Pm_2}{\frac{M_1+M_2}{\rho}} \frac{N_2 \cdot \rho \cdot Pm_2}{N_1 \cdot Pm_1 + N_2 \cdot Pm_2} = \frac{X_2 \cdot \rho \cdot Pm_2}{(1-X_2)Pm_1 + X_2 \cdot Pm_2}$$

$$\boxed{C_2 = \frac{X_2 \cdot \rho \cdot Pm_2}{Pm_1 + X_2(Pm_2 - Pm_1)}}$$

sabemos que

$$M_1 + M_2 = N_1.Pm_1 + N_2.Pm_2 = v.\,\rho$$

$$m_2 = \frac{N_2}{N_1 \cdot Pm_1}1000 = \boxed{\frac{X_2}{(1-X_2)Pm_1}1000}$$

2.2.- Una disolución de ClNa en agua contiene 150 g de ClNa en 2,5 l de disolución a 20 ºC. La densidad de la disolución es de 1,03g.cm^{-3} siendo las densidades del agua pura y del ClNa puro a esa temperatura de 0,998 g·cm^{-3} y 1,47 g·cm^{-3} respectivamente. Expresar la composición de la disolución en:

1) fracciones másicas;
2) fracciones molares;
3) tanto por ciento en volumen;
4) molalidad

Pm de ClNa = 58,5
Pm de H_2O = 18

Solución:

1) La fracción másica del ClNa es:

$$y_2 = \frac{M_2}{M} = \frac{M_2}{V \cdot \rho} = \frac{150g}{2500cm^3 \cdot 1{,}03g.cm^{-3}} = \boxed{5{,}82 \cdot 10^{-2}}$$

expresado en % y_2 = 5,82%, por lo tanto, como y_2 =1-y_1:

$$\boxed{y_1 = 94{,}18\%}$$

2) Fracción molar de ClNa:

$$X_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{M_2 / Pm_2}{(M_2 / Pm_2) + (V \cdot \rho - M_2) / Pm_1} = \frac{150 / 58{,}5}{(150 / 58{,}5) + (2500 \cdot 1{,}03 - 150) / 18}$$

$$\boxed{X_2 = 1{,}867x10^{-2}}$$

$$X_1 = 1 - X_2 = \boxed{0{,}9814}$$

3)

$$r_2\% = 100\frac{M_2 \cdot v_2}{v} = 100\frac{M_2 / \rho_2}{v} = 100\frac{150 \cdot \frac{1}{1{,}47}}{2500} = \boxed{4{,}08\%}$$

análogamente:

$$r_1\% = 100\frac{M_1 \cdot v_1}{v} = 100\frac{(v \cdot \rho - M_2) / \rho_1}{v} = 100\frac{(2500 \cdot 1{,}03 - 150) / 0{,}998}{2500} = \boxed{97{,}19\%}$$

observamos que $r_1 + r_2 \neq 100\%$ esto es debido a que

$$v \neq M_1.v_1 + M_2.v_2 \,; \quad v = M_1.\bar{v}_1 + M_2.\bar{v}_2$$

$\bar{v}$ es el volumen parcial del constituyente i

4)

$$m_2 = \frac{N_2}{v \cdot \rho - M_2} 1000 = \frac{150 / 58{,}5}{250 \cdot 1{,}03 - 150} 1000 = \boxed{1{,}057}$$

2.3.- Al calentar a 120 ºC y 750 torr 25 g de N_2O_4, el gas ocupa un volumen de 14 litros. Admitiendo el comportamiento de gas ideal, calcular el porcentaje de disociación de N_2O_4 en NO_2 y expresar la composición de la mezcla en fracciones másicas. Calcular también la constante Rm de la mezcla y la presión parcial de cada componente.
Pm (N_2O_4)= 92 ; R = 8,31 J/ (K) (mol)

Solución:

$$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$$
$$1-\alpha \qquad 2\alpha \qquad TOTAL = 1+\alpha$$

$$p \cdot v = (1+\alpha) \cdot N_i \cdot R \cdot T \quad N_i = \frac{25}{92}$$

$$\frac{750}{760} 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 14x10^{-3} = (1+\alpha) \frac{25}{92} 8{,}31 \cdot 393$$

α=0,577; %de disociación = 57,7%

Moles de N_2O_4: $(1-\alpha)N_i$
Moles de NO_2: $2\alpha N_i$

$$X_{N_2O_4} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = 0{,}268$$

$$X_{NO2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0{,}732$$

COMP.	Pm_i	X_i	$X_i\ Pm_i$	$y_i = \frac{X_i . Pm_i}{Pm}$	$P_i = X_i \cdot p$
N_2O_4	92	0,268	24,656	0,423	201
NO_2	46	0,732	33,672	0,577	549
		1	Pm=58,328	1	750

$$\boxed{\begin{array}{l} P_{N_2O_4} = 201 \\ P_{NO_2} = 549 \end{array}}$$

$$Rm = \frac{R}{Pm} = \frac{8{,}31}{58{,}328} = \boxed{0{,}142\ J/g \cdot K}$$

2.4.- Como se sabe, el aire atmosférico es una mezcla de aire seco y vapor de agua. En un lugar elegido, se determinó la composición del aire atmosférico, encontrándose los siguientes valores en tanto por ciento molar 78,09 % de N_2; 20,94 % de O_2; 0,93 % de Ar; 0,03 de CO_2 y el resto de vapor de agua. Determinar:

1) la composición del aire en tanto por ciento en masa
2) el peso molecular aparente del aire seco
3) la humedad absoluta del aire.

Pm del N_2 = 28
Pm del O_2 = 32
Pm del Ar = 40
Pm del H_2O = 18
Pm del CO_2 = 44

Solución:

COMP.	Pm_i	X_i %	X_i Pm_i	Y_i %
N_2	28	78,09	21,865	75,52
O_2	32	20,94	6,700	23,14
Ar	40	0,93	0,372	1,28
CO_2	44	0,03	0,013	0,04
H_2O	18	0,01	0,002	0,02
			Pm=28,952	

$$Pm(aire) = X_i . Pm_i = \boxed{28{,}952}$$

$$H_a = \frac{M_v}{M_a} = \frac{Y_{H_2O}}{Y_{N_2} + Y_{O_2} + Y_{Ar} + Y_{CO_2}} = \frac{0{,}02}{10 - 0{,}02} = 0{,}0002 = \boxed{0{,}2\ g/kg\ a.s.}$$

2.5.- La composición centesimal en volumen de un gas perfecto es la siguiente: 8% de CO, 25 % de H_2 , 1 % de C_2H_4 , 17 % de CO_2 , 29 % de N_2 , 3 % de O_2 y 17 % de CH_4. El gas está contenido en un depósito a la presión de 2 atm. Determinar:
1) peso molecular aparente de la mezcla y su constante en kp·m/K·kg;
2) composición centesimal en peso, presiones parciales de cada uno de los componentes y la densidad de la mezcla a la temperatura de 300 K.
$P_aC = 12$; $P_aO = 16$; $P_aN = 14$; $P_aH = 1$; H = 8,31 J/K·mol.

Solución:

1) En una mezcla de gases ideales $X_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N\ i.v_I}{v} = r_i$

COMP.	Pm_i	r_i%	$Pm_i.r_i$	$y_i\% = \frac{r_i.Pm_i}{Pm}$	$P_i = X_i.p$
CO	28	8	2,24	10,04	0,16
H_2	2	25	0,5	2,24	0,50
C_2H_4	28	1	0,28	1,25	0,02
CO_2	44	17	7,48	33,54	0,34
N_2	28	29	8,12	36,41	0,58
CH_4	16	17	2,72	12,20	0,34
O_2	32	3	0,96	4,3	0,06
		100	Pm=22,3	100	2

Para hallar las presiones parciales hemos tenido en cuenta la ley de Dalton

$$Pm = \sum_i Pm_i.r_i = \boxed{22{,}3\ g/mol}$$

$$Rm = \frac{R}{Pm} = \frac{8{,}31 J/mol \cdot K}{22{,}3 g/mol} = 0{,}373\ J/g \cdot K$$

$$0{,}373 J/(g \cdot K) \frac{10^3 g}{1kg} \frac{1N \cdot m}{1J} \frac{1kp}{9{,}8N} = \boxed{38{,}025\, kp \cdot m/K \cdot kg}$$

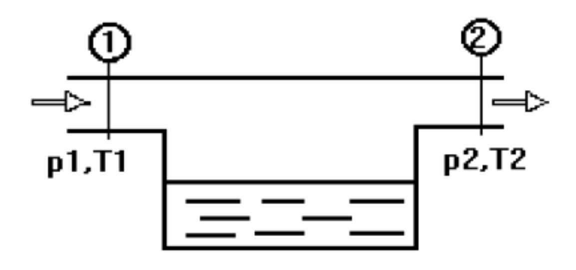
2) VER TABLA

$$pv = R_m \cdot T\ ; \quad p = \frac{1}{v} R_m \cdot T = \rho \cdot R_m \cdot T\ ; \quad \rho = \frac{p}{R_m \cdot T}$$

$$\rho = \frac{2atm \frac{1{,}013bar}{1atm} \frac{10^5 N/m^2}{1bar}}{0{,}373 \frac{N \cdot m}{g \cdot K} 300K} = \boxed{1{,}81\, kg/m^3}$$

2.6.- Los humos procedentes de la combustión de un cierto combustible, tienen la siguiente composición en tanto por ciento molar: 71 % de N_2, 6 % de O_2, 19 % de CO_2 y el resto de CO. Estos humos, que se encuentran a la presión de 755 torr y temperatura de 250 ºC, se hacen pasar a través de un depósito conteniendo agua. Se produce la evaporación del agua y los gases a la salida se encuentran a 80 ºC y 746 torr, siendo el contenido de vapor de agua en los humos de 35 % molar. Admitiendo la aproximación de gas ideal, determinar:

1) peso molecular de los humos a la salida del depósito y su composición en fracciones másicas
2) relación entre los caudales volumétricos a la salida y a la entrada del depósito de agua
3) masa de agua evaporada por minuto, siendo el caudal de humos que entra al depósito de 1,5 m^3/ s.



Solución:

1) ENTRADA

COMP.	Pm_i	X_i (%)
N_2	28	71
O_2	32	6
CO_2	44	19
CO	28	4
		100

SALIDA

COMP.	Pm_i	X_i (%)	X_i Pm_i	$Yi = \frac{X_i \; Pm_i}{Pm}$
N_2	28	46,15	12,92	0,485
O_2	32	3,90	1,25	0,047
CO_2	44	12,35	5,43	0,204
CO	28	2,60	0,73	0,027
H_2O	18	35	6,30	0,237
		100	Pm = 26,63	1

$$\boxed{Pm(aire) = 26,63}$$

Contenido vapor de agua en los humos = 35% Molar; Humos secos 65% Molar.

1Mol que entra $\Rightarrow \dfrac{1}{0{,}65}$ = 1,538 Moles que salen

Moles de agua : 1,538 - 1 = 0,538 Moles

2)

$$\left.\begin{matrix} p_1.v_1 = R.T_1 \\ p_2.v_2 = R.T_2 \end{matrix}\right\} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}.\frac{p_1}{p_2} = \frac{353}{523}.\frac{755}{746} = 0{,}683$$

Entra 1 mol y salen 1,538; $\dfrac{\dot{N}_2}{\dot{N}_1} = 1{,}538$

$$\frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1} = \frac{\dot{N}_2}{\dot{N}_1}\frac{v_2}{v_1} = 1{,}538 \cdot 0{,}683 = \boxed{1{,}05}$$

3)

$$v_1 = \frac{8{,}31.(273+250)}{(755/760).1{,}013x10^5} = 43{,}18cm^3/mol$$

$$\frac{1}{v_1} = \frac{1}{43{,}18}.\frac{mol}{cm^3}.\frac{10^3cm^3}{m^3} = \frac{10^3}{43{,}18}.\frac{mol}{m^3}$$

$$\dot{v}_1 = 1{,}5m^3/s$$

$$\dot{N}_1 = \dot{v}.\frac{1}{v_1} = 1{,}5.\frac{10^3}{43{,}18} = 34{,}74moles/s$$

Si hay 0,538 moles de agua evaporada por cada mol que entra al depósito, eso representa, 0,538. 34,74 mol/s.

$$18g/mol \cdot 34{,}74 = 336{,}42g/s = 336{,}42g/s\frac{60s}{1min}\frac{1Kg}{10^3g} = \boxed{20{,}1852\,kg/min}$$

2.7.- Una mezcla de gases ideales, cuya composición centesimal en volumen es 1% de SO_3, 7% de SO_2, 10% de O_2 y 82% de N_2, se hace pasar por un catalizador, en cuyo contacto el 90% del SO_2 pasa a SO_3 según reacción:

$$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$$

Los gases entran a la cámara del catalizador a 410 ºC y 740 torr y salen de él a 450 ºC y 0,8 atm. Determinar:

1) composición en peso del gas entrante y peso molecular aparente
2) composición en volumen del gas saliente y constante R_m
3) volumen del gas saliente por cada 100 m^3 de gas que entra al catalizador.

Solución:

$$ENTRADA\begin{cases} p = 740\,Torr \\ T = 673\,K \end{cases}$$

$$Pm = \sum (x_i Pm_i) = \sum (r_i Pm_i)$$

COMP.	Pm_i	r_i (%)	$r_i\,Pm_i$	$Yi = \frac{r_i\,Pm_i}{Pm}$
SO_3	80	1	0,80	0,025
SO_2	64	7	4,48	0,142
O_2	32	10	3,30	0,104
N_2	28	82	22,96	0,727

$$Pm = 31{,}54\,{}^{g}\!/_{mol}$$

$$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$$

	ENTRADA	SALIDA
SO_3	1	1 + 0,9.7 = 7,3
SO_2	7	7 - 0,9.7 = 0,7
O_2	10	10 - (0,9/2).7 = 6,85
N_2	82	82 = 82
		96,85

$$SALIDA\begin{cases} p = 0{,}8\,atm \\ T = 723\,K \end{cases}$$

COMP.	Pm_i	$x_i = r_i$ (%)	$x_i\ Pm_i$
SO_3	80	7,5	6
SO_2	64	0,72	0,45
O_2	32	7,1	2,27
N_2	28	84,7	23,72

$$Pm = 32{,}44\ {}^{g}\!/_{mol}$$

Los valores de $x_i = r_i$ (%) del cuadro anterior resultan de dividir el resultado obtenido a la salida entre 96,85.

$$R_m = \frac{R}{Pm} = \frac{8{,}3 J / K \cdot mol}{32{,}44 g / mol} = \boxed{0{,}256\ J / kg}$$

Entrada: 100 moles
Salida: 96,85 moles

Si las condiciones a la salida fueran iguales a las de entrada, la relación de volúmenes sería igual a la de moles. Pero a la salida, tanto la presión como la temperatura son distintas, por lo que:

$$\frac{p_e \cdot 96{,}85}{T_e} = \frac{p_s \cdot v_s}{T_s}$$

$$V_s = 96{,}85 \frac{p_e}{p_s} \frac{T_s}{T_e} = 96{,}85 m^3 \frac{740}{0{,}8x760} \frac{723}{673} = \boxed{126{,}63\ m^3}$$

2.8.- Se realiza la síntesis de NH_3 según el proceso de Haber:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$

a la presión de 1000 atm y a 400 ºC, en presencia de un catalizador. La mezcla a la salida de la cámara catalítica tiene la siguiente composición en volumen: 25% de NH_3 , 56,25% de H_2 , 18,75% de N_2 . Determinar:

1) composición centesimal en peso, peso molecular aparente y la constante R_m en Kp·m/Kg·K de la mezcla a la salida de la cámara catalítica
2) ídem a la entrada, es decir, cuando era nula la formación de NH_3
3) porcentaje de NH_3 que se encontrará en la fase liquida si la mezcla catalizada se enfría a 0 ºC, sabiendo que la presión de saturación del NH_3 a esa temperatura es de 5 atm. u suponiendo que el vapor de NH_3 a esa temperatura se comporta como un gas ideal.

$P_aN = 14$; $P_aH = 1$; R = 8,31 J/K·mol.

Solución:

1) SALIDA

Mezcla de Gases Ideales $r_i = x_i$

COMP.	Pm_i	r_i (%)	$r_i\ Pm_i$	$Yi(\%) = \frac{r_i(\%)\ Pm_i}{Pm}$
NH_3	17	25	4,25	40,02
H_2	2	56,25	1,12	10,55
N_2	28	18,75	5,25	49,43
			10,62	

$$Pm = \sum (Pm_i \cdot r_i) = \boxed{10{,}62\ g/mol}$$

$$Rm = \frac{R}{Pm} = \frac{8{,}31}{10{,}62}\frac{J}{g \cdot K}\frac{1N \cdot m}{1J}\frac{1kp}{9{,}8N}\frac{10^3 g}{1kg} = \boxed{79{,}84\ kp \cdot m/kg \cdot K}$$

2) ENTRADA (*)

COMP.	Pm_i	r_i	$r_i\ Pm_i$	$Yi(\%) = \frac{r_i\ Pm_i}{Pm}.100$
H_2	2	0,75	1,5	17,65
N_3	28	0,25	7	82,35
			8,5	

$$Pm = \sum (Pm_i \cdot r_i) = \boxed{8{,}5\ g/mol}$$

(*) Obtención de los datos de la tabla.

<u>Salida</u>
25 moles de NH_3
18,75 moles de N_2
56,25 moles de H_2

<u>Entrada</u>

$$\frac{1molN_2}{2miolNH_3}.25molNH_3 = 12{,}5molN_2$$

$$\frac{3molH_2}{2miolNH_3}.25molNH_3 = 37{,}5molH_2$$

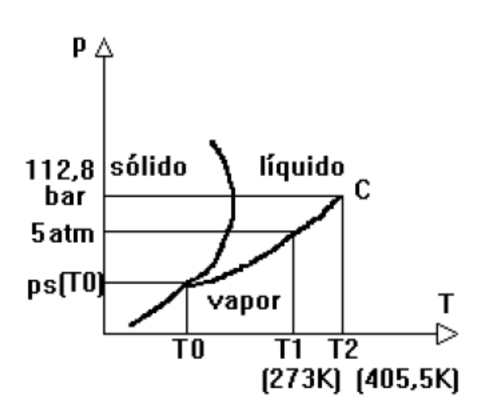
N_2	18,75 + 12,5 =	31,25	moles
H_2	56,25 + 37,5 =	93,75	moles
		125	moles totales

$$X_{N2} = \frac{31{,}25}{125} = 0{,}25 = 25\%$$

$$X_{H2} = \frac{93{,}75}{125} = 0{,}75 = 75\%$$

$$R_m = \frac{8{,}31}{8{,}5}\frac{J}{g.K}\frac{1N\cdot m}{1J}\frac{1kp}{9{,}8N}\frac{10^3 g}{1kg} = \boxed{99{,}76\, kp\cdot m/kg\cdot K}$$

3)



Ps_{NH3} (0 ºC)=5 atm

El volumen que ocupa NH_3 liquido es prácticamente despreciable frente al volumen total. Por tanto, consideramos que el vapor ocupa el volumen total.

- Inicialmente:

$$P_{NH3,i} = X_{NH3} \cdot P_T = 0{,}25 \cdot 1000 = 250\,atm$$

En las condiciones finales, la presión de NH_3 es la presión de saturación, es decir:

$$P_{NH3,f} = 5atm$$

- Inicialmente:

$$P_{NH3,i} \cdot V = N_{NH3,i} \cdot R \cdot T_i$$

-Finalmente

$$P_{NH3,f} \cdot V = N_{NH3,f} \cdot R \cdot T_f$$

$$\frac{P_{NH3,i}}{P_{NH3,f}} = \frac{N_{NH3,i}}{N_{NH3,f}} \frac{Ti}{Tf}$$

$$\frac{N_{NH3,f}}{N_{NH3,i}} = \frac{P_{NH3,f}}{P_{NH3,i}} \frac{Ti}{Tf} = \frac{5}{250} \frac{673}{273} = 0{,}049$$

% moles en fase gaseosa = 4,9 %
% moles en fase liquida = 100-4,9 = 95,1 %

CAPÍTULO III

Principio Cero y temperatura.

3.1.- Un termómetro de mercurio, graduado linealmente, es sumergido en hielo fundente: el mercurio queda enrasado en la división -2. Al sumergirlo en vapor de agua a la presión de 76 cm de Hg, queda enrasado en la división +103. Determinar:

1) La temperatura de un sistema en el que está el termómetro si el mercurio alcanza la división=+70.
2) La corrección genérica a efectuar sobre la lectura de la división en la forma $\theta - n = f(n)$.
3) La temperatura θ para la que no es necesaria ninguna corrección.

Solución:

1) La relación termométrica lineal puede escribirse:

$$\theta = an + b$$

Para hielo fundente

$$\theta = 0 \qquad 0 = an_0 + b \qquad a = \frac{100}{n_{100} - n_0}$$

Para vapor de agua

$$\theta = 100 \qquad 100 = an_{100} + b \qquad b = \frac{-100 n_0}{n_{100} - n_0}$$

de las ecuaciones de hielo fundente y vapor de agua, sacamos las incógnitas 'a' y 'b'. Luego la relación inicial queda:

$$\theta = 100 \frac{n - n_0}{n_{100} - n_0}$$

sustituyendo las ecuaciones sacadas con 'a' y 'b'

Como n= 70

$$\left.\begin{array}{l} n_{100} = 103 \\ n_0 = -2 \end{array}\right\} \theta_{(n70)} = 100 \frac{70+2}{103+2} \Rightarrow \boxed{\theta_{(n70)} = 68{,}5714\,^{o}C}$$

2) Corrección a efectuar dado que $f(n) = \theta - n$

$$\theta = an + b$$

$$\theta - n = an + b - n = (a-1)n + b$$

Como

$$a = \frac{100}{n_{100} - n_0} \qquad b = -\frac{100 n_0}{n_{100} - n_0}$$

sustituimos en las ecuaciones ya conocidas

$$\left.\begin{array}{l} \theta - n = \dfrac{n[100 - (n_{100} - n_0)] - 100 n_0}{n_{100} - n_0} \\ n_{100} = 103 \\ n_0 = -2 \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\theta - n = \frac{200 - 5n}{105}}$$

3) No habrá corrección si $\theta - n = 0$

$$0 = \theta - n = \frac{n\left[100 - \left(n_{100} - n_0\right)\right] - 100 n_0}{n_{100} - n_0} = 0$$

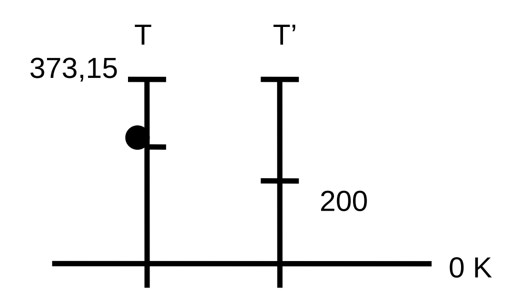
$$n\left[100 - \left(n_{100} - n_0\right)\right] - 100 n_0 = 0$$

$$n = \frac{100 n_0}{100 - \left(n_{100} - n_0\right)} = \frac{100(-2)}{100 - (103 + 2)} \Rightarrow \boxed{n = 40^{o} C}$$

La solución se tiene para la división nº 40.

3.2.- En una escala absoluta de temperaturas T, la separación entre la temperatura del hielo fundente y el cero absoluto es de 373,15 grados. Suponiendo que se quiere definir una escala lineal de temperatura T', tal que la separación entre el cero absoluto y la temperatura del hielo fundente sea de 200 grados. Determinar cual será la temperatura de ebullición del agua en esta escala.

Solución:



Si ambas escalas son lineales existirá una relación lineal entre ellas

$$T= aT' + b$$

Como el origen en el cero absoluto es el mismo $T_0=T_0'=0 \Rightarrow b=0$

$$T=aT'$$

En el punto hielo fundente T=273,15 y T'=200

Sustituyendo en la anterior, se obtiene

$$273{,}15=a200 \quad a=1.36$$

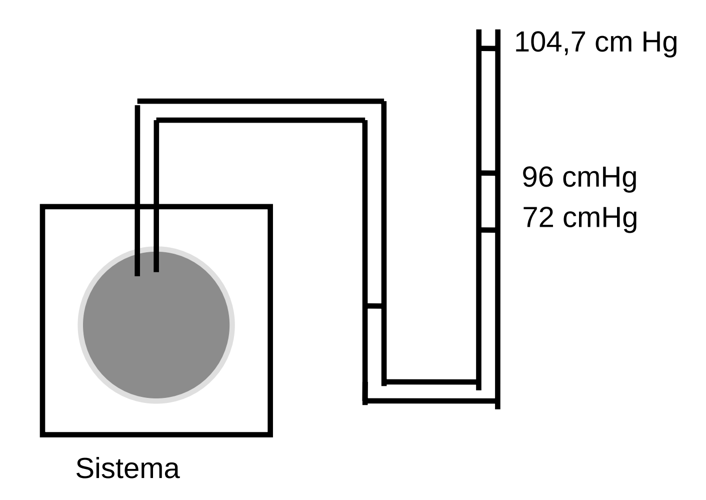
Por tanto T=1.36T'

Para el punto de ebullición

$$T' = \frac{T}{1{,}36} = \frac{373{,}15}{1{,}36} \Rightarrow \boxed{T' = 274{,}27 \text{ grados}}$$

3.3.- Un termómetro de H_2 a V=cte indica una presión de 72 cm Hg a 0 ºC y de 104,7 cm Hg a 100 ºC. ¿Qué temperatura tendrá un gas encerrado en el recipiente en el que la presión absoluta es de 96 cm Hg ?
Suponer la relación entre t y p lineal.

Solución :



Si la relación es lineal, la relación entre la propiedad termométrica p, y la temperatura es del tipo:

$$\theta = ap + b$$

Sustituyendo los valores conocidos para el punto de fusión y ebullición del agua se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l} 0 = ap_0 + b \\ 100 = ap_{100} + b \end{array}\right\}$$

Despejando y operando:

$$\left.\begin{array}{l} a = \dfrac{-b}{p_0} \\ b = 100 - ap_{100} \end{array}\right\} t_\theta ap + b = \frac{100p - 100p_0}{p_{100} - p_0} = 100\frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$b = 100 + \frac{bp_{100}}{p_0}$$

$$\theta = 100\frac{96 - 72}{104,7 - 72} \Rightarrow \boxed{\theta = 73,39\,^\circ C}$$

3.4.- La resistencia eléctrica en el hilo de un termómetro de platino varía linealmente con la temperatura. Determinar:

1) La expresión de la temperatura centígrada en el punto de fusión del hielo R_0 y en el punto de ebullición del agua R_{100}.
2) Si los valores de resistencias para un termómetro de hilo de platino son de R_0=10000 Ω y R_{100}=13861 Ω, calcular la temperatura correspondiente a una resistencia de 26270 Ω.

Solución:

1) Si la respuesta es lineal

$$\theta = a \cdot R + b$$

$$\theta_0 = 0^o C \rightarrow R = R_0 \rightarrow 0 = aR_0 + b \Rightarrow b = -aR_0 \rightarrow b = -\frac{100R_0}{R_{100} - R_0}$$

$$\theta_{100} = 100^o C \rightarrow R = R_{100} \rightarrow 100 = aR_{100} + b \Rightarrow 100 = a(R_{100} - R_0) \rightarrow a = \frac{100}{R_{100} - R_0}$$

sustituyendo a y b en la expresión inicial, se obtiene

$$\theta = \frac{100R - 100R_0}{R_{100} - R_0} \Rightarrow \boxed{\theta = 100\frac{R - R_0}{R_{100} - R_0}}$$

2)Para

$$\left.\begin{aligned} R_0 &= 10.000\Omega \\ R_{100} &= 13.861\Omega \end{aligned}\right\}$$

$$\theta = 100\frac{26270 - 10.000}{13861 - 10.000}$$

$$\boxed{\theta = 421{,}39\,^o C}$$

3.5.- En un cierto termómetro de líquido en capilar de vidrio, la relación entre la temperatura t y la longitud de la columna L de líquido es una función logarítmica del tipo θ = a lnL + b.
Para $\theta_0 = 0$, L= 5 cm y para θ_{100}, L = 25 cm , determinar:
1) Los parámetros a y b de la función θ = f(L).
2) La distancia en cms entre las divisiones θ = 0, θ = 10.
3) La distancia en cms entre las divisiones θ = 90, θ = 100.

Solución:

1)Dada la relación:

$$t = a \ln L + b$$

$$\theta_0 = 0 \rightarrow 0 = a \cdot \ln L + b = a \cdot \ln 5 + b \Rightarrow b = -a \cdot \ln 5$$

$$\theta_{100} = 100 \rightarrow 100 = \mathrm{a} \cdot \ln L + \mathrm{b} = \mathrm{a} \cdot \ln 25 + \mathrm{b}$$

sustituyendo b en la segunda expresión:

$$100 = \mathrm{a} \cdot \ln 25 - \mathrm{a} \cdot \ln 5 = \mathrm{a}(\ln 25 - \ln 5) = \mathrm{a} \cdot \ln 5 \Rightarrow \mathrm{a} = \frac{100}{\ln 5}$$

$$b = -a \cdot \ln 5 \Rightarrow b = -100$$

de donde $\boxed{\theta = \frac{100 \ln L}{\ln 5} - 100}$

2)

$$\theta = 10 \Rightarrow 10 = \frac{100 \ln L}{\ln 5} - 100 \Rightarrow \ln L = \frac{(10 + 100)\ln 5}{100} \Rightarrow \ln L = 1{,}77 \Rightarrow L = 5{,}87\, cm$$

$$\theta = 0 \Rightarrow 100 = \frac{100 \ln L}{\ln 5} - 100 \Rightarrow \ln L = \frac{100 \ln 5}{100} \Rightarrow \ln L = \ln 5 \Rightarrow L = 5\, cm$$

$$L_{10} - L_0 = 5{,}87 - 5 \Rightarrow \boxed{L_{10} - L_0 = 0{,}87\, cm}$$

3)

$$\theta = 90 \Rightarrow 90 = \frac{100 \ln L}{\ln 5} - 100 \Rightarrow \ln L = \frac{190 \ln 5}{100} \Rightarrow L = 21{,}28\, cm$$

$$\theta = 100 \Rightarrow 100 = \frac{100 \ln L}{\ln 5} - 100 \Rightarrow \ln L = \frac{200 \ln 5}{100} \Rightarrow L = 25\, cm$$

$$L_{100} - L_{90} = 25 - 21{,}28 \Rightarrow \boxed{L_{100} - L_{90} = 3{,}72\, cm}$$

3.6.- Para hallar los puntos fijos de un termómetro de mercurio se compara con otro patrón haciendo las siguientes lecturas: Cuando el patrón marca 49,7 ºC, el erróneo marca 50ºC y cuando el patrón marca 79,4 ºC el erróneo marca 80 ºC. Determina la lectura que se obtendrá en el termómetro erróneo cuando se introduzca en agua con hielo y en agua hirviendo.

Solución :

Al ser termómetros Hg tienen respuesta lineal. Buscamos la relación entre ambas respuestas .En el termómetro de referencia no hay error.

N_0 = 0 ºC
N_{100} = 100 ºC

$$\theta = 100\frac{n - n_0}{n_{100} - n_0} \Rightarrow \theta = 100\frac{n - 0}{100 - 0} = n \rightarrow \theta = n$$

También puede hacerse tp = a tc + b

En el termómetro erróneo $\theta' = 100\frac{n' - n'_0}{n'_{100} - n'_0}$

Hallamos los valores de n0 y n100 sustituyendo los valores conocidos

$$\left.\begin{aligned} \theta' = 49,7 = 100\frac{50 - n'_0}{n'_{100} - n'_0} \Rightarrow 0,497(n'_{100} - n'_0) = 50 - n'_0 \\ \theta' = 79,4 = 100\frac{80 - n'_0}{n'_{100} - n'_0} \Rightarrow 0,794(n'_{100} - n'_0) = 80 - n'_0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,497(80 - n'_0) = 0,794(50 - n'_0)$$

$$n'_0 = \frac{0,075}{-0'347}$$

$$n'_{100} = \frac{100}{79,4}(80 - n'_0) + n'_0 = \frac{100}{79,4}(80 - (-0,2) + (-0,2))$$

$$\boxed{\begin{aligned} n'_0 &= -0,2\,^{\circ}C \\ n'_{100} &= 100,8\,^{\circ}C \end{aligned}}$$

3.7.- Un termómetro de mercurio cuyo capilar tiene una sección de 0,3 mm^2 a 0 ºC, termina en un depósito de volumen 0,6 cm^3 a la misma temperatura, justamente lleno de mercurio. Hallar el coeficiente lineal de dilatación del vidrio del que está formado el termómetro para que, a la temperatura de 200 ºC, el mercurio ascienda por el capilar una longitud de 65,86 mm. El coeficiente de dilatación del H_g es $\alpha_v = 0{,}18 \cdot 10^{-3}$ ºC^{-1}

V_0 = Volumen del depósito y el H_g a 0 ºC
V_1 = Volumen del depósito a 200 ºC
V_2 = Volumen del H_g a 200 ºC

Solución:

$$\left.\begin{array}{l} V_1 = V_0 \cdot (1 + 3 \cdot \lambda \cdot T) \\ V_2 = V_0 \cdot (1 + \alpha_v \cdot T) \end{array}\right\} \Rightarrow \ V_2 - V_1 = V_0 \cdot T \cdot (\alpha_v - 3 \cdot \lambda) = S \cdot L$$

λ se multiplica por tres ya que el coeficiente de dilatación volumétrica es tres veces mayor que la lineal que es la que nos piden.

donde: S $\Rightarrow$ sección
L $\Rightarrow$ longitud de columna de H_g

Teniendo en cuenta la variación de la sección con la temperatura, se tiene:

$$S = S_0 \cdot (1 + 2 \cdot \lambda \cdot T)$$

luego:

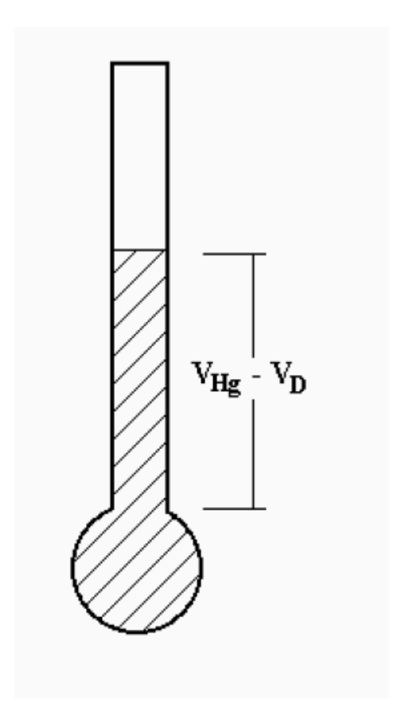
$$V_0 \cdot T \cdot (\alpha_v - 3 \cdot \lambda) = S_0 \cdot (1 + 2 \cdot \lambda \cdot T) \cdot L$$

$$\lambda = \frac{V_0 \cdot T \cdot \alpha_v - L \cdot S_0}{t \cdot (2 \cdot L \cdot S_0 + 3 \cdot V_0)} = \frac{(0{,}6 \cdot 10^3 \cdot 200 \cdot 0{,}18 \cdot 10^{-3}) - (65{,}86 \cdot 0{,}3)}{200 \cdot (2 \cdot 65{,}86 \cdot 0{,}3 + 3 \cdot 0{,}6 \cdot 10^3)}$$

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-6} \ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$$

3.8.-	Un termómetro de mercurio esta formado por un depósito esférico y un tubo capilar de 0,5 mm. de diámetro. En el punto de fusión del hielo el mercurio comienza justamente a ascender por el capilar. Sabiendo que el coeficiente de dilatación del mercurio es $\alpha_v = 0{,}182 \cdot 10^{-3}\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ y el del vidrio $\alpha_v' = (1/5) \cdot \alpha_v\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ calcular el radio r del depósito a 0 ºC para que cada grado corresponda a una longitud de columna de mercurio de 5 mm.

Solución:



V_0 representa el volumen del depósito y del Hg a 0 ºC

$$V_{depósito} = V_D = V_0\left(1 + \alpha_V' \cdot T\right) = V_0\left(1 + \frac{1}{5} \cdot \alpha_V \cdot T\right)$$

$$V_{Hg} = V_0\left(1 + \alpha_V \cdot T\right)$$

$$V_{Hg} - V_D = V_0 \cdot \frac{4}{5} \alpha_V \cdot T$$

V_{Hg}-V_D representa el exceso de Hg respecto del depósito

$$V_0 \cdot \frac{4}{5} \cdot \alpha_V \cdot T = 5 \cdot T \cdot S$$

donde: S $\Rightarrow$ sección

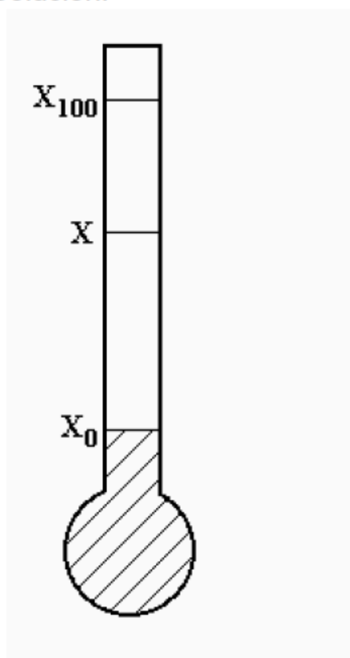
$5 \cdot T$ $\Rightarrow$ L; longitud de la columna

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 \cdot \frac{4}{5} \cdot 0{,}182 \cdot 10^{-3} = \pi \cdot \left(\frac{0{,}5}{2} \right)^2 \cdot 5$$

$$\boxed{r_0 = 1{,}17\, cm}$$

3.9.- La figura representa un termómetro de columna de mercurio en capilar de vidrio, se aprecia la distancia entre una marca de referencia y la superficie libre de la columna de mercurio. El termómetro ha sido construido defectuosamente, de forma que la sección transversal del capilar no es constante sino que varia según la ley $A = a_0 \cdot (1 + \lambda \cdot x)$ donde a_0 y λ son constantes. Siendo x_0 y x_{100} los valores de x en los puntos de hielo y vapor respectivamente, determinar los valores de la relación correcta que define la temperatura centígrada en este termómetro y determinar a qué temperatura el error del termómetro es máximo. Se supone que el coeficiente de dilatación del mercurio α es constante y que es despreciable la dilatación del vidrio.

Solución:



Volumen V_0 del Hg a $T = 0^o C \Rightarrow$ división X_0
Volumen V_{100} del Hg a $T = 100^o C \Rightarrow$ división X_{100}

Volumen V de Hg a T ºC $\Rightarrow$ división x;
Empleando la aproximación lineal:

$V = V_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)]$, en este caso nos queda:

$$V_{100} = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot 100) \Rightarrow V_{100} - V_0 = V_0 \cdot \alpha \cdot 100$$

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \Rightarrow V - V_0 = V_0 \cdot \alpha \cdot T$$

$$V - V_0 = V_0 \frac{V_{100} - V_0}{V_0 \cdot 100} \cdot T \Rightarrow T = 100 \cdot \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

$$\left.\begin{aligned} V - V_0 &= \int_{Xo}^{X} A \cdot dx = \int_{Xo}^{X} a_0 \cdot (1 + \lambda \cdot x) \cdot dx \\ V_{100} - V_0 &= \int_{Xo}^{X100} A \cdot dx = \int_{Xo}^{X100} a_0 \cdot (1 + \lambda \cdot x) \cdot dx \end{aligned}\right\} \quad T = 100 \cdot \frac{(x - x_0) + \frac{\lambda}{2} \cdot (x^2 - x_0^2)}{(x_{100} - x_0) \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot (x_{100}^2 - x_0^2)}$$

$$T' = 100 \cdot \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \quad ; \qquad (1)$$

La escala de temperaturas que construiríamos sobre el termómetro dado, que no es la correcta, ya que la sección varía, viene dada por la expresión (1).

Por consiguiente, el error que cometeríamos al trabajar con esta escala lineal es: $\Delta T = T' - T$, cometiéndose el máximo error en aquel valor de x para el que:

$$\frac{d(\Delta T)}{dx} = 0 = \frac{100}{x_{100} - x_0} - \frac{100 \cdot (1 + \lambda \cdot x)}{x_{100} - x_0 + \frac{\lambda}{2} \cdot \left(x_{100}^2 - x_0^2\right)}$$

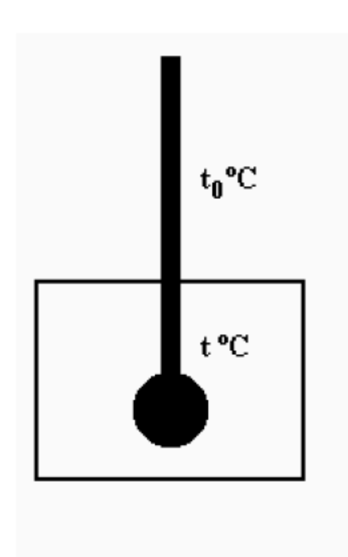
de aquí se despeja: $\Rightarrow$ $$x_{máx} = \frac{x_0 + x_{100}}{2}$$

Así pues, para $\boxed{T' = 50\,^{o}C}$ se cometerá el error máximo:

3.10.- Un termómetro de columna de mercurio en capilar de vidrio tiene su depósito y parte del capilar en el interior de un sistema a temperatura t ºC y n divisiones de la columna termométrica a la temperatura ambiente t_0 ºC. Suponiendo constante la sección del capilar y despreciable la dilatación del vidrio, determinar:

1) La corrección Δt que hay que aplicar a la lectura hecha en el termómetro para tener la temperatura verdadera.
2) Siendo n=20, t=330 ºC y t_0=20 ºC, indicar lo que marcaría el termómetro.
3) Siendo n=30, t_0=22 ºC y siendo la tempoeratura que marca el termómetro de 312 ºC, hallar la temperatura verdadera.

Datos: coeficiente de dilatación del mercurio en el termómetro $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ ^{o}\mathrm{C}$



1) $$t = 100 \cdot \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0}$$

Volumen de mercurio entre las divisiones de 0 ºC y 100 ºC. $\Rightarrow$ $V = S \cdot (l_{100} - l_0)$

* Volumen de Hg por grado de la escala:

$$V = S \cdot \frac{l_{100} - l_0}{100}$$

* Volumen de Hg en n divisiones de la escala: $\Rightarrow$ $n \cdot V$

Si todo el termómetro estuviera a t ºC el volumen de las n divisiones sería $n \cdot V$, pero como parte del termómetro esta a t_0 ºC, el volumen contenido en esas n divisiones ya no es $n \cdot V$ sino V' tal que $V' = n \cdot V \cdot [1 + \alpha \cdot (t_0 - t)]$ de manera tal que la diferencia entre el volumen real y el que ocuparía el Hg a t ºC es:

$$V' - n \cdot V = n \cdot V \cdot \alpha \cdot (t_0 - t) = S \cdot \Delta l$$

Puesto que la escala de temperaturas es tal que: $t = \dfrac{l - l_0}{\frac{V}{S}}$

la diferencia de volúmenes afecta a la temperatura, según la expresión:

$$\boxed{\Delta t = \frac{\Delta l}{\frac{V}{S}} = n \cdot a \cdot (t_0 - t)}$$

2) $\Delta t = 20 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot (20 - 300) = -1{,}008$

$t_{ter} = 300 - 1{,}008 \Rightarrow \boxed{t_{ter} = 298{,}992\ ^{\circ}C}$

3) $t = 312\ ^{\circ}C$

$\Delta t_1 = 30 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot (22 - 312) = -1{,}566$

$-\Delta t_1 = 1{,}566$; $t = 312 + 1{,}566 = 313{,}566\ ^{\circ}C$

$\Delta t_2 = 30 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot (22 - 313{,}566) = -1{,}574$

$-\Delta t_1 = 1{,}574$; $t = 312 + 1{,}574 = 313{,}574\ ^{\circ}C$

$\Delta t_3 = 30 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot (22 - 313{,}574) = -1{,}574$

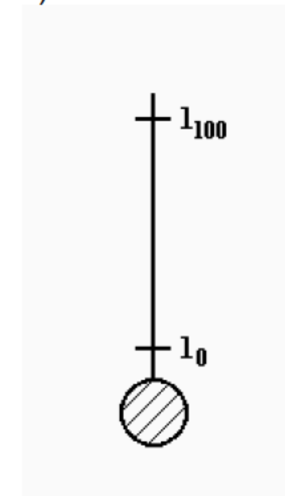
$-\Delta t_3 = 1{,}574$; $t = 312 + 1{,}574 \Rightarrow \boxed{t = 313{,}574\ ^{\circ}C}$

3.11.- Se ha construido una escala Celsius en un termómetro de etanol en vidrio, siendo constante el diámetro del capilar. Sabiendo que el coeficiente de dilatación isobárica del etanol es $\alpha'(K^{-1}) = 1{,}041 \cdot 10^{-3} + 1576 \cdot 10^{-6} \cdot T$ donde T es la temperatura en grados celsius, se pregunta:

1) La temperatura que marcará el termómetro de etanol cuando el termómetro de gas ideal señale 40ºC, suponiendo despreciable la dilatación del vidrio.
2) Teniendo en cuenta que para el vidrio con el que se ha construido el termómetro $\alpha'(K^{-1}) = 9{,}51 \cdot 10^{-6}$, cuál sería en este caso la temperatura que marcaría el termómetro de etanol.
3) Indicar como construir una escala en grados Fahrenheit y expresar la temperatura que marcara el termómetro de la pregunta 1ª en grados Fahrenheit, Rankine y Kelvin.

Solución:

1)



$T^* = 100 \cdot \dfrac{l - l_0}{l_{100} - l_0}$ $\Rightarrow$ Función termométrica, según la cual se ha construido el termómetro.

$$\left.\begin{array}{l} V = V_D + Al \\ V_0 = V_D + Al_0 \end{array}\right\} \quad l - l_0 = \frac{V - V_0}{A}$$

$$V_{100} = V_D + Al_{100} \Rightarrow \quad l_{100} - l_0 = \frac{V_{100} - V_0}{A}$$

$$T^* = 100 \cdot \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

Puesto que el α del etanol es de la forma $\alpha = a + bT$, se tiene:

$$V = V_0 \cdot \exp\left(at + \frac{b}{2 \cdot T^2}\right) - 1 \qquad \Rightarrow \qquad \text{luego:}$$

$$T^* = 100 \cdot \frac{\exp\left(at + \dfrac{b}{2 \cdot T^2}\right) - 1}{\exp\left(a \cdot 100 + \dfrac{b}{2 \cdot 100^2}\right) - 1} \qquad \Rightarrow \qquad \text{para } t = 40\ ^{\circ}\mathrm{C} \text{ resulta:}$$

$$\boxed{t^* = 36{,}99\ ^{\circ}C}$$

2) $$T^* = 100 \cdot \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0} = 100 \cdot \frac{(V - V_0) - (V_D - V_{D_0})}{(V_{100} - V_0) - (V_{D_{100}} - V_{D_0})}$$

$$\left.\begin{aligned} V &= V_D + Al \\ V_0 &= V_{D0} + Al_0 \end{aligned}\right\} \quad \mathbf{l - l_0} = \frac{(V - V_0) - (V_D - V_{D0})}{A}$$

$$V_{100} = V_{D100} + Al_{100} \quad \Rightarrow l_{100} - l_0 = (V_{100} - V_0) - (V_{D100} V_{D0}) / A$$

Puesto que para el vidrio $\alpha' = b'$ (constante)$\Rightarrow$ $V_D = V_{D0}\, \mathbf{exp\,(b'\,t)}$

$$T^* = 100 \cdot \frac{V_0 \cdot \left[\exp\left(at + \frac{b}{2} \cdot t^2\right) - 1\right] - V_{D_0}\left[\exp\left(b'\,t\right) - 1\right]}{V_0 \cdot \left[\exp\left(a \cdot 100 + \frac{b}{2} \cdot 100^2\right) - 1\right] - V_{D_0}\left[\exp\left(b'100\right) - 1\right]}$$

$V_0 = V_{D0}$ $\Rightarrow$ Despreciamos el volumen de mercurio del capilar frente al del depósito.

$$T^* = 100 \cdot \frac{\exp\left(at + \frac{b}{2} \cdot t^2\right) - \exp\left(b'\,t\right)}{\exp\left(a \cdot 100 + \frac{b}{2} \cdot 100^2\right) - \exp\left(b' \cdot 100\right)}$$ $\Rightarrow$Para, $t = 40\ ^{\circ}\mathbf{C}$, resulta:

$$t^* = 100 \cdot \frac{1{,}04383 - 1{,}00038}{1{,}00788 - 1{,}00095} \Rightarrow \boxed{t^* = 36{,}97\ ^{\circ}\mathrm{C}}$$

3) $$t^* = 180 \cdot \frac{l - l_{32}}{l_{212} - l_{32}}$$

l_{212}

l_{32}

$$T = 36{,}99 + 273{,}15 = \mathbf{310{,}14\ K}$$

$$t\,(^{\circ}F) = 32 + \frac{9}{5} \cdot t\,(^{\circ}C) = \mathbf{98{,}58\ ^{\circ}F}$$

$$T\,(R) = t\,(^{\circ}F) + 459{,}67 = 558{,}25\ \mathrm{R}$$

3.12.- Se dispone de dos termómetros de líquido en vidrio pyrex, uno de mercurio y el otro de etanol. Los dos termómetros se han construido de forma que en el punto de hielo, el líquido comience justamente a ascender por el capilar, siendo el volumen de ambos depósitos a esa temperatura, de 3 cm^3. En el punto de vapor, la longitud de la columna de mercurio en el capilar es de 20 cm. y la de etanol 80 cm. Considerando constante la sección transversal de los capilares, determinar:

1) Los radios de ambos capilares.
2) La longitud de la columna de mercurio cuando la temperatura señalada por el termómetro es de 50ºC.
3) La temperatura que indicará el termómetro de etanol, cuando la lectura en el termómetro patrón de gas señala 70ºC.
4) Comprobar que la temperatura que marca el termómetro de mercurio es la correcta.

Datos: Coeficiente de dilatación del vidrio pyrex⇒ $\alpha = 0{,}96 \cdot 10^{-5}\ {}^{o}C^{-1}$

Coeficiente de dilatación del mercurio⇒ $\alpha = 0{,}18 \cdot 10^{-3}\ {}^{o}C^{-1}$

Coeficiente de dilatación del etanol ⇒

$\alpha = 1{,}01 \cdot 0^{-3} + 6{,}82 \cdot 10^{-6} \cdot t\ {}^{o}C^{-1}$

Solución:

1) Veamos que lo que realmente vamos a aplicar es una aproximación:

$$\frac{dV}{V} = \alpha \cdot dT \qquad \Rightarrow \qquad (\text{ a p constante })$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha \cdot dT \Rightarrow \ln\frac{V_2}{V_1} = \begin{cases} a \cdot \Delta T & \Rightarrow \text{ mercurio} \\ a \cdot \Delta T + \frac{b'}{2} \cdot T^2 & \Rightarrow \text{ etanol} \end{cases}$$

$$V_2 = V_1 \exp\left(\int_{T_1}^{T_2} \alpha \cdot dT\right) = \begin{cases} V_1 \cdot (1 + a \cdot \Delta T) & \Rightarrow \text{ mercurio} \\ V_2 \cdot \left(1 + a \cdot \Delta T + \frac{b'}{2} \cdot \Delta T^2\right) & \Rightarrow \text{ etanol} \end{cases}$$

Dados los valores de α , solo consideraremos los dos primeros términos del desarrollo.

Determinar las secciones y a partir de ahí los radios de ambos capilares.

* Mercurio:

$$\left.\begin{aligned} V_{Líquido} &= V_1 = V_0 \cdot (1 + \alpha_1 \cdot \Delta T) \\ V_{Depósito} &= V_D = V_0 \cdot (1 + \alpha_D \cdot \Delta T) \end{aligned}\right\} \quad V_1 - V_D = V_0 \cdot (\alpha_1 - \alpha_D) \cdot \Delta T = A \cdot h$$

$$3\cdot\left(0{,}18\cdot 10^{-3}-0{,}96\cdot 10^{-5}\right)\cdot 100 = A\cdot 20$$

$$A = 2{,}556\cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2 \ \Rightarrow \qquad \boxed{r_{Hg} = 0{,}28\ \text{mm}}$$

* Etanol.

$$\left.\begin{array}{l} V_D = V_0\cdot(1+\alpha_D\cdot\Delta t) \\ V_1 = V_0\cdot\left(1+a\cdot\Delta t+\dfrac{b'}{2}\cdot\Delta t^2\right)\end{array}\right\} \ V_1 - V_D = V_0\cdot\left(\left(a'-\alpha_D\right)\cdot\Delta t+\frac{b'}{2}\cdot\Delta t^2\right) = A\cdot h$$

Sustituyendo:

$$3\cdot\left(1{,}01\cdot 10^{-3}-0{,}96\cdot 10^{-5}\right)\cdot 100 + 3{,}41\cdot 10^{-6}\cdot 100^2 = A\cdot 80$$

$$A = 5{,}030\cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2 \ \Rightarrow \qquad \boxed{r_{Et} = 0{,}4\ \text{mm.}}$$

Luego la temperatura del termómetro de Hg coincide con la que marcaría el termómetro de gas. Por tanto, cuando la temperatura que señala es de 50 ºC, la longitud de columna es de 10 cm.

3) Hallamos primero la altura de la columna de etanol:

$$3\cdot\left(1{,}01\cdot 10^{-3}-0{,}96\cdot 10^{-5}\right)\cdot 70 + 3{,}41\cdot 10^{-6}\cdot 70^2 = 5{,}030\cdot 10^{-3}\ \mathbf{h} \Rightarrow h = 51{,}73\ \mathbf{cm.}$$

y puesto que el termómetro se ha construido según una función termométrica lineal, se tiene que:

$$\frac{100}{80}\frac{{}^{o}C}{cm}\cdot 51{,}73\,cm = \boxed{64{,}66\,{}^{o}\text{C}}$$

3.13.- ¿Qué grados de las otras escalas termométricas corresponden a 40 ºC, a 64 R y a – 49 ºF?.

Solución:

Aplicando la expresión correspondiente del texto, se tendrá:

$$\text{A } 40\,^{o}\text{C}:$$

$$T\left({}^{o}F\right)=\frac{9}{5}T\left({}^{o}C\right)+32=\frac{9}{5}\cdot 40+32\Rightarrow \boxed{T\left({}^{o}F\right)=104\,{}^{o}F}$$

$$T\left(R\right)=\frac{9}{5}\left[T\left({}^{o}C\right)+273.15\right]=\frac{9}{5}\left(40+273.15\right)\Rightarrow \boxed{T\left(R\right)=563{,}67\,R}$$

$$\text{A } 64\text{ R}:$$

$$T\left({}^{o}C\right)=\frac{5}{9}T\left(R\right)-273.15=\frac{5}{9}\cdot 64-273{,}15\Rightarrow \boxed{T\left({}^{o}C\right)=-237{,}59\,{}^{o}C}$$

$$T\left({}^{o}F\right)=T\left(R\right)-459{,}67=64-459{,}67\Rightarrow \boxed{T\left({}^{o}F\right)=-395{,}67\,{}^{o}F}$$

$$\text{A - } 49^{o}\text{ F}:$$

$$T\left({}^{o}C\right)=\frac{5}{9}\left[T\left({}^{o}F\right)-32\right]=\frac{5}{9}\left(-49-32\right)\Rightarrow \boxed{T\left({}^{o}C\right)=-45\,{}^{o}C}$$

$$T\left(R\right)=T\left({}^{o}F\right)+459{,}67=-49+459{,}67\Rightarrow \boxed{T\left(R\right)=410{,}67\,R}$$

3.14.- ¿A qué temperaturas coinciden las escalas Celsius y Fahrenheit?

Solución:

$$\frac{n_c}{100} = \frac{n_F - 32}{100} \qquad \text{o sea} \qquad n_F = \frac{9}{5} n_c + 32$$

y como ambas temperaturas deben coincidir, $n_C = n_F$

$$n = \frac{9}{5} n + 32$$

$$n\left(1 - \frac{9}{5}\right) = 32 \Rightarrow \boxed{n = -40}$$

Por tanto, las escalas coinciden a –40º.

3.15.- Hallar la temperatura centígrada equivalente a 1000 Rankine.

Solución:

$$T(^{o}C) = \frac{5}{9}T(R) - 273{,}15 = \frac{5}{9}1000 - 273{,}15 \Rightarrow \boxed{T(^{o}C) = 282{,}40\ ^{o}C}$$

3.16.- ¿Cuánto vale en las escalas Reamur y Fahrenheit, una diferencia de temperatura igual a 35 ºC?

Solución:

Teniendo en cuenta que

$$\Delta T\left({}^{o}C\right)=\frac{4}{5}\Delta T\left(R\right)=\frac{9}{5}\Delta T\left({}^{o}F\right)$$

resulta:

$$35\,{}^{o}C=\frac{4}{5}\cdot 35\,R=\frac{9}{5}35\,{}^{o}F$$

$$\boxed{35\,{}^{o}C=28\,R=6\,{}^{o}F}$$

3.17.- Demostrar que se puede pasar de una temperatura Fahrenheit a la centígrada restando 32, tomando la mitad de esta diferencia y sumando el número así sucesivamente hasta la aproximación que se desee.

Solución:

De acuerdo con el enunciado del problema puede escribirse:

$$\theta_c = \frac{\theta_F - 32}{2}\left(1 + \frac{1}{10} + \frac{1}{100} + \ldots\right) = \frac{\theta_F - 32}{2} 1,\widehat{1} = 0,\widehat{5}\left(\theta_F - 32\right)$$

$$\boxed{\theta_C = \frac{5}{9}\left(\theta_F - 32\right)}$$

que es la fórmula conocida para pasar grados Fahrenheit a centígrados.

3.18.- Dos termómetros centígrados se construyen con dos líquidos distintos. En el primero el coeficiente de dilatación aparente de la sustancia termométrica es constante. En el segundo, si β es el coeficiente de dilatación aparente de la sustancia termométrica se tiene: $\frac{\beta}{\beta_0} = 1 + 10^{-4}\theta$, siendo θ la temperatura que marca el primer termómetro y β_0 el coeficiente de dilatación a 0 ºC.¿ Qué temperatura marca el segundo termómetro cuando el primero marca 50 ºC?

Solución:

Como

$$l_{50} = l_0(1 + \beta \cdot 50) = l_0\left[1 + \beta_0\left(1 + 10^{-4} \cdot 10^2\right) \cdot 100\right]$$

y por otra parte

$$l_{100} = l_0\left[1 + \beta_0\left(1 + 10^{-4} \cdot 10^2\right) \cdot 100\right]$$

de donde

$$\beta_0 = \frac{l_{100} - l_0}{100 l_0 \cdot 1{,}01}$$

Resulta sustituyendo en la primera:

$$l_{50} = l_0\left[1 + \frac{l_{100} - l_0}{100 l_0} \cdot \frac{1{,}005}{1{,}01} \cdot 50\right] = l_0 + \frac{l_{100} - l_0}{100} \cdot 0{,}995 \cdot 50$$

Es decir, la temperatura que marca será:

$$t = 0{,}995 \cdot 50 \Rightarrow \boxed{t = 49{,}75^{\circ} C}$$

3.19.- Eligiendo los puntos de fusión del hielo y ebullición del agua para puntos fijos de una escala centígrada, la temperatura sigue la ley:

$$t(x) = a \cdot \ln(x) + b \qquad [1]$$

siendo x la magnitud que se mide. Si x_1 y x_2 son los valores de x correspondientes a 0 ºC y 100 ºC, demostrar que:

$$t(x) = 100\left(\ln\frac{x}{x_1} \Big/ \ln\frac{x_2}{x_1} \right)$$

Solución:

Aplicando la ecuación [1] a los dos valores de x

$$t(x_1) = \quad 0 = a\ln(x_1) + b \qquad [2]$$
$$t(x_2) = 100 = a\ln(x_2) + b \qquad [3]$$

De [2] resulta:

$$b = -a\ln(x_1)$$

que sustituido en [3] da:

$$100 = a\ln(x_2) - a\ln(x_1) = a\ln\frac{x_2}{x_1}$$

de donde

$$a = \frac{100}{\ln\frac{x_2}{x_1}}$$

por tanto

$$t(x) = \frac{100}{\ln\frac{x_2}{x_1}}\ln(x) - \frac{100\ln(x_1)}{\ln\frac{x_2}{x_1}} \Rightarrow \boxed{t(x) = 100\frac{\ln\frac{x}{x_1}}{\ln\frac{x_2}{x_1}}}$$

3.20.- Se halló en un termómetro que el punto de fusión era –0,4 ºC, y el de ebullición 100,6 ºC. Se quiere saber la verdadera temperatura cuando el termómetro marque 65 ºC suponiendo el capilar uniforme.

Solución:

El número de divisiones que corresponden al intervalo de 100 ºC es 100,6+0,4=101; es decir, a cada división corresponde $\left(\frac{100}{101}\right)$ ºC. La lectura de los 65º corresponde a 65,4 divisiones por encima del verdadero punto de fusión. Por tanto, la verdadera temperatura es:

$$65{,}4 \cdot \frac{100}{101} = \boxed{64{,}75\,^{o}C}$$

3.21.- Para la corrección del calibrado de un termómetro de mercurio, cuyas correcciones para 0 y 100 son:

$$C_0 = +0{,}10^{o}C \ \text{ y } \ C_{100} = +0{,}15^{o}C$$

se han obtenido la siguiente serie de lecturas de los extremos de un filete de mercurio en diferentes posiciones en el tubo:

0,03	4,98		50,01	55,00
5,06	10,02		55,03	60,03
9,98	14,95		60,01	65,02
14,96	19,95		64,97	70,00
20,05	25,05		70,06	75,10
25,07	30,06		74,94	80,00
30,04	35,02		79,91	84,98
35,06	40,04		84,97	90,05
39,98	44,97		89,96	95,05
45,08	50,06		95,04	100,13
C_0=+0,10			C_{100}=0,15	

Construir la curva de correcciones del termómetro.

Con los datos, y de acuerdo con lo dicho en el texto, es fácil construir la siguiente tabla:

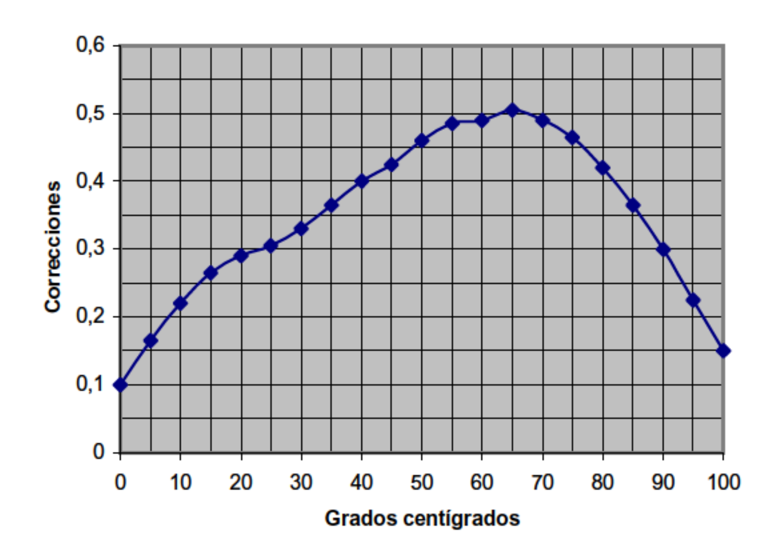
		n	n	Σn	$\frac{\Delta}{2}$(K-1)K	kl	c
0,03	4,98	4,95	0,05	4,95	0	5,015	0,165
5,06	10,02	9,96	5,04	14,91	5	10,030	0,220
9,98	14,95	14,97	10,03	29,88	15	15,045	0,265
14,96	19,95	19,99	15,01	49,87	30	20,060	0,290
20,05	25,05	25,00	20,00	74,87	50	25,075	0,305
25,07	30,06	29,99	25,01	104,86	75	30,090	0,330
30,04	35,02	34,98	30,02	139,84	105	35,105	0,365
35,06	40,04	39,98	35,02	179,82	140	40,120	0,400
39,98	44,97	44,99	40,01	224,81	180	45,135	0,425
45,08	50,06	49,98	45,02	274,79	225	50,150	0,460
50,01	55,00	54,99	50,01	329,78	275	55,165	0,485
55,03	60,03	60,00	55,00	389,79	330	60,180	0,500
60,01	65,02	65,01	59,99	454,79	390	65,195	0,505
64,97	70,00	70,03	64,97	524,82	455	70,210	0,490
70,06	75,10	75,04	69,96	599,86	525	75,225	0,465
74,94	80,00	80,06	74,94	679,92	600	80,240	0,420
79,91	84,98	85,07	79,93	764,99	680	85,255	0,365
84,97	90,05	90,08	84,92	855,07	765	90,270	0,300
89,96	95,05	95,09	89,91	950,16	855	95,285	0,225
95,04	100,13	100,09	94,91	1050,25	950	100,300	0,150
	S=1050,25		S'=949,75				

De los valores encontrados y haciendo uso de las fórmulas del texto podemos calcular:

$$\Delta = \frac{100}{2} = 5, \qquad m = 20$$

$$l = \frac{\Delta}{2} + \frac{C_{100} - C_0}{m} + \frac{S - S'}{2m} = \frac{5}{2} + \frac{0{,}15 - 0{,}10}{20} + \frac{1050{,}25 - 949{,}75}{2 \cdot 20} =$$
$$= 2{,}5 + 0{,}0025 + 2{,}5125 = 5{,}0150$$

$$C_{K\Delta} = C_0 + \frac{\Delta}{2}(K-1)K + Kl - \sum n$$



3.22.- Un termómetro de mercurio tiene su depósito y parte de un vástago a una temperatura θ y n divisiones de la columna termométrica a otra temperatura θ_0. Calcular:

1) La corrección Δθ que hay que aplicar a la lectura hecha para tener la temperatura θ verdadera.
2) Siendo n=16, θ=286 ºC y θ_0=20 ºC y tomando como valor del coeficiente de dilatación aparente del mercurio k=0,00018, calcular lo que marcaría el termómetro.
3) Siendo n=28, θ_0=22 ºC y marcando el termómetro θ=312 ºC, hallar la temperatura verdadera del recinto.

Solución:

1)La dilatación de las n divisiones es tal que

$$S \cdot \Delta l = n\upsilon\, k(\theta_0 - \theta)$$

Siendo υ el valor del volumen de un grado, k el coeficiente de dilatación aparente del mercurio en el vidrio y S la sección del tubo. Por otra parte se sabe que

$$\theta = \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0} \cdot 100 = \frac{l - l_0}{\upsilon} \cdot S$$

Por tanto, la corrección en θ valdrá:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta l}{\upsilon} \cdot S \Rightarrow \boxed{\Delta\theta = nk(\theta_0 - \theta)}$$

Como no se conoce θ, se procederá por aproximaciones sucesivas.

2)

$$\Delta\theta = n \cdot k(\theta_0 - \theta) = 16 \cdot 0{,}00018(20 - 286) = -0{,}76\,^{\circ}C$$

Luego el termómetro marcará: $\boxed{285{,}24\,^{\circ}C}$

3)

$$\Delta\theta_1 = n \cdot k(\theta_0 - \theta) = 28 \cdot 0{,}00018(22 - 312) = -0{,}00504 \cdot 290 = -1{,}46140\,^{\circ}C$$

$$\Delta\theta_1 = 1{,}46160 \ \text{y} \ \theta_1 = 312 + \Delta\theta_1 = 313{,}46$$
$$\Delta\theta_2 = 0{,}00504 \cdot 291{,}46 = 1{,}469 \ \text{y} \ \theta_2 = 313.47$$
$$\Delta\theta_3 = 0{,}00504 \cdot 291{,}47 = 1{,}469 \ \text{y} \ \theta_3 = 313{,}47$$

Por tanto, la temperatura del recinto será: $\boxed{\theta = 313{,}47\,^{\circ}C}$

3.23.- Con una regla métrica de latón cuyas divisiones son exactas a 0° C, se ha medido la longitud de una barra de hierro, encontrando l = 1,4996 metros, a 38 °C. Siendo α = 12,1 . 10^{-6} ºC^{-1} el coeficiente de dilatación lineal del hierro y β = 19,9. 10^{-6} ºC^{-1} el del latón, calcular la longitud a 0 °C de la barra de hierro.

Solución:

La verdadera longitud a la temperatura t es:

$$l_t = l\,(1 + \beta t)$$

y como la barra se ha dilatado

$$l_t = l_0(1+\alpha\, t); \quad l_0 = \frac{l_t}{1+\alpha\, t} = l\,\frac{1+\beta\, t}{1+\alpha\, t} \cong l[\ 1-(\alpha-\beta)t\ \ ]$$

$$l_0 = 1{,}4996(\ l + 7{,}8\cdot 10^{-6}\cdot 38) \Rightarrow \boxed{l_0 = 1{,}5000\ metros}$$

3.24.- Un termómetro de mercurio, cuyo capilar tiene una sección de 0,3 mm^2 a 0 ºC, termina en un depósito de volumen 0,6 cm^3 a la misma temperatura, justamente lleno de mercurio. Hallar el coeficiente de dilatación lineal del vidrio de que está formado el termómetro para que a una temperatura de 200 °C, el mercurio ascienda por el capilar una longitud de 65,86 mm. Coeficiente de dilatación cúbica del vidrio:

$\rho = 0,18 \cdot 10^{-3}$ °C^{-1}

Solución:

Sean:

V_0 = volumen del recipiente y del mercurio a 0 °C.
V_1 = volumen del recipiente a 200 °C.
V_2 = volumen del mercurio a 200 ºC.

$V_1 = V_0 (l + 3\,\alpha\theta)$ $\qquad$ $V_2 = V_0 (l + \beta\theta)$

La diferencia entre V_2 y V_1 será el mercurio que sale del depósito,

$$V_2 - V_1 = V_0 (1 + \beta\theta) - V_0 (1 + 3\,\alpha\,\theta) = V_0\,\theta\,(\beta - 3\,\alpha)$$

y este volumen ha de ser igual al del capilar donde se encuentra, cuya sección a 200 ºC será:

$$S = S_0 (1 + 2\,\alpha\,\theta)$$

es decir:

$$V_0\theta(\beta - 3\alpha) = l \cdot S_0 (1 + 2\,\alpha\,\theta)$$
$$V_0\theta\,\beta - V_0\theta 3\alpha = l \cdot S_0 (1 + 2\alpha\,\theta)$$
$$V_0\theta\,\beta - l \cdot S_0 = \alpha\,\theta [2l \cdot S_0 + 3V_0]$$

de donde

$$\alpha = \frac{V_0\theta\,\beta - l \cdot S_0}{\theta\,(2l \cdot S_0 + 3V_0)} = \frac{0,6 \cdot 10^2 \cdot 200 \cdot 0,18 \cdot 10^{-3} - 65,86 \cdot 0,3}{200\,(2 \cdot 65,86 \cdot 0,3 + 3 \cdot 0,6 \cdot 10^3)}$$

$$\boxed{\alpha = 5 \cdot 10^{-6}\ ^{\circ}C^{-1}}$$

3.25.- Un termómetro contiene mercurio a 0 °C. Con mercurio hasta la división 0 °C pesa 32 g y con mercurio hasta la división 90 °C, 32,28 g. Hallar el coeficiente de dilatación lineal del vidrio sabiendo que el coeficiente de dilatación real del mercurio es 0,000182 ºC^{-1} y que el peso del vidrio que forma el termómetro vacío de mercurio es 12 g.

Solución:

Si ρ es la densidad del mercurio, el volumen del termómetro hasta los 0° a 0 ºC $\frac{32-12}{\rho}=\frac{20}{\rho}$ y al calentar a 90 °C este volumen del mercurio se convierte en

$$\frac{20}{\rho}(1+\alpha\theta)=\frac{1}{\rho}20(1+0{,}000182\cdot 90)=\frac{20{,}3276}{\rho}$$

El volumen a 0 ºC del termómetro hasta la división θ = 90 es

$$\frac{32{,}28-12}{\rho}=\frac{20{,}28}{\rho}$$

y como este volumen es el ocupado por el mercurio cuando se calienta hasta θ=90 ºC se tendrá

$$\frac{20{,}3276}{\rho}=\frac{20{,}28}{\rho}(1+3\lambda\cdot 90)$$

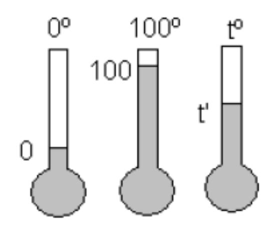
siendo λ el coeficiente de dilatación lineal del vidrio. De aquí

$$\lambda=\frac{1}{3\cdot 90}\left(\frac{20{,}3276}{20{,}28}-1\right)$$

$$\boxed{\lambda=0{,}0000087\,{}^{o}C^{-1}}$$

3.26.- El coeficiente de dilatación cúbica isobárica del líquido de un termómetro comercial centígrado es $\alpha = 3\cdot 10^{-3} + 5\cdot 10^{-5}t$, donde t es la temperatura Celsius medida con el termómetro de gas. Calcular cuál es la verdadera temperatura Celsius cuando el termómetro comercial marca t'=45 ºC. Se considera nulo el coeficiente de dilatación del vidrio del termómetro.

Solución:



$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{dv}{dt}\bigg]_P \Rightarrow v = v_0 e^{\int_0^t \alpha dt}\bigg]_P$$

Aplicando esta relación a los tres estados representados, siendo V_0 y v_0 respectivamente los volúmenes del depósito y de una división:

$$V_0 e^{\int_0^{100}\alpha dt} = V_0 + 100v_0 \Rightarrow V_0\left(e^{\int_0^{100}\alpha dt} - 1\right) = 100v_0$$

$$V_0 e^{\int_0^{t}\alpha dt} = V_0 + t'v_0 \Rightarrow V_0\left(e^{\int_0^{t}\alpha dt} - 1\right) = t'v_0$$

Dividiendo las ecuaciones anteriores:

$$\frac{e^{\int_0^{100}\alpha dt} - 1}{e^{\int_0^{t}\alpha dt} - 1} = \frac{100}{t'}$$

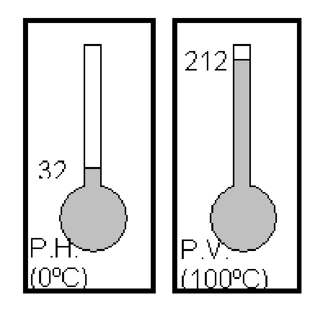
Dado el pequeño valor de α, hacemos la aproximación $e^x - 1 = x$, con lo que queda, sustituyendo valores:

$$\frac{100\cdot 3\cdot 10^{-3} + 100^2\,\frac{5\cdot 10^{-5}}{2}}{t\cdot 3\cdot 10^{-3} + t^2\,\frac{5\cdot 10^{-5}}{2}} = \frac{100}{t} \Rightarrow 25\cdot 10^{-3}t^2 + 3t - 247{,}5 = 0 \Rightarrow \boxed{t = 56{,}19\,^{\circ}C}$$

3.27.- Una cierta variable termodinámica de un fluido varía con la temperatura T según la ley: T = a lnX + b, donde a y b son sendas constantes, y X el valor de la citada variable correspondiente a T. Se pone una determinada masa de ese fluido en dos puntos bien definidos, a cuyas temperaturas se les asignan los valores T_1 y T_2, midiéndose para X los valores X_1 y X_2. Se pide:

1) Obtener la función T=f(X) para la escala termométrica empírica así definida.
2) Para la T media aritmética de las correspondientes a los puntos fijos, calcular el valor correspondiente de X.
3) ¿Podría ser X el volumen de una determinada masa de líquido de coeficiente de dilatación isobárica α=a=cte?
4) Particularizar la T(X) obtenida en 1) para el caso de una escala termométrica centígrada, y demostrar que la escala definida por la conocida función $t=100(X-X_0)/(X_{100}-X_0)$ es una aproximación de la obtenida.

Solución:



1) Para los puntos fijos:

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= a\ln X_1 + b \\ T_2 &= a\ln X_2 + b \end{aligned}\right\} \Rightarrow a = \frac{T_1 - T_2}{\ln \dfrac{X_1}{X_2}}; b = \frac{T_2 \ln X_1 - T_1 \ln X_2}{\ln \dfrac{X_1}{X_2}}$$

Sustituyendo a y b, y operando, se obtiene:

$$\boxed{T = \frac{\ln\left(\dfrac{X_1^{T_2}}{X_2^{T_1}} X^{T_1 - T_2}\right)}{\ln \dfrac{X_1}{X_2}}}$$

2)

$$\frac{T_1 + T_2}{2} \ln \frac{X_1}{X_2} = \ln\left(\frac{X_1^{T_2}}{X_2^{T_1}} X^{T_1 - T_2}\right) \Rightarrow \boxed{X = \sqrt{T_1 T_2}}$$

3)

$$a = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT}\bigg]_P \Rightarrow \int_{V_0}^{V} \frac{dV}{V} = \int_{t_0}^{t} a\,dt \Rightarrow \ln \frac{V}{V_0} = a(t - t_0)$$

es decir,

$$t = \frac{\ln V}{a} + \left(t_0 - \frac{\ln V_0}{a} \right) = a' \ln V + b'$$

expresión que demuestra que, efectivamente, podría tomarse V como variable X.

4) Para $X_1=X_0$; $X_2=X_{100}$; $T_1=0$; $T_2=100$, la ecuación obtenida en el apartado 1) queda:

$$T = \frac{\ln X^{100} - \ln X_0^{100}}{\ln \frac{X_{100}}{X_0}} = 100 \frac{\ln X - \ln X_0}{\ln X_{100} - \ln X_0} = 100 \frac{\ln\left(1 + \frac{X - X_0}{X_0}\right)}{\ln\left(1 + \frac{X_{100} - X_0}{X_0}\right)}$$

y haciendo la aproximación ln(1+x)=x, definitivamente:

$$\boxed{t = 100 \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}}$$

3.28.- Se construye un termómetro Fahrenheit de líquido no volátil en vidrio: en el punto de hielo, a 0 ºC, se marca 32; y en el punto de vapor, a 100 ºC, se marca 212, y se divide la escala de la varilla, que es perfectamente cilíndrica, en 180 partes iguales.
El coeficiente de dilatación isobárica del líquido es a+bt (ºC^{-1}), y el del vidrio es $\alpha+\beta t$ (ºC^{-1}).
Calcular qué marca el termómetro a 50ºC y cuál es el error en ºF.
Aplicación numérica: $a-\alpha=m=10^{-3}$ ºC^{-1}; $b-\beta=n=2\cdot10^{-6}$ ºC^{-2}.

Solución:

$$\left. a+bt=\frac{1}{v}\frac{dv}{dt}\right]_P \Rightarrow \mathrm{V_t}=V_0 e^{\int_0^t (a+bt)dt} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{array}{l} V_0 e^{a\cdot 100+\frac{b}{2}100^2} = (V_0+180v_0)e^{\alpha\cdot 100+\frac{\beta}{2}100^2} \\ V_0 e^{a\cdot 50+\frac{b}{2}50^2} = (V_0+(x-32)v_0)e^{\alpha\cdot 50+\frac{\beta}{2}50^2} \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{array}{ll} V_0\left(e^{100m+\frac{100^2}{2}n}-1\right)=180v_0 & (1) \\ V_0\left(e^{50m+\frac{50^2}{2}n}-1\right)=(x-32)v_0 & (2) \end{array}\right\}$$

Dividiendo las ecuaciones (1) y (2), y despejando x –utilizando la aproximación de $e^x-1=x$:

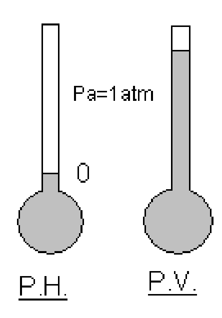
$$x=32+180\frac{50m+\frac{50^2}{2}n}{100m+\frac{100^2}{2}n}=32+180\frac{50\cdot10^{-3}+50^2\cdot10^{-6}}{100\cdot10^{-3}+100^2\cdot10^{-6}} \Rightarrow \boxed{x=117{,}91^{\circ}\,F}$$

$$\left.\begin{array}{lll} 100 & - & 180 \\ 50 & - & (\mathrm{F}-32) \end{array}\right\} \rightarrow \mathrm{F}=32\cdot180\frac{50}{100}=122^{\circ}\,F \Rightarrow \boxed{\mathrm{e}=122-117{,}91\approx 4^{\circ}}$$

3.29.- Se construye un termómetro de gas ideal a presión constante con un matraz de cuello suficientemente largo y perfectamente cilíndrico, fabricado con vidrio de coeficiente de dilatación isobárica K=cte. El matraz contiene cierta cantidad de aire (gas ideal) encerrado herméticamente por un pequeño émbolo que puede desplazarse sin rozamiento, del mismo vidrio que el matraz.
Colocado el conjunto en las condiciones del punto de hielo, se marca 0 en la posición del émbolo. Colocado en las condiciones de punto de vapor, se marca 100, dividiéndose el cuello del matraz en 100 partes iguales, marcadas de 0 a 100.

1) Obtener la división N que marca el termómetro a la temperatura de t(ºC), comprobando que para K=0 se cumple que N=t. (en tal caso habríamos construido un termómetro centígrado perfecto.)
2) Aplicación numérica: si $K=2\cdot10^{-4}\ K^{-1}$, ¿qué marca el termómetro para t=50 ºC?

Solución:



1) En un gas perfecto, α=1 / T:
2)

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{dV}{dT}\bigg]_P \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow V_T = V_0 e^{\int_0^T \alpha dT} = V_0 e^{\alpha t}$$

$$\left.\begin{aligned} V_0\frac{373}{273} &= (V_0 + 100v_0)e^{K100} \\ V_0\frac{373+t}{273} &= (V_0 + Nv_0)e^{Kt} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{aligned} V_0\left(\frac{373}{273e^{K100}} - 1\right) &= 100v_0 \\ V_0\left(\frac{273+t}{273e^{Kt}} - 1\right) &= Nv_0 \end{aligned}\right.$$

de donde se obtiene:

$$\boxed{N = 100\frac{\dfrac{273+t}{273e^{Kt}} - 1}{\dfrac{373}{273e^{K100}} - 1}}$$

Si el coeficiente de dilatación del vidrio vale K=0, evidentemente:

$$N = 100\frac{t/273}{100/273} = t$$

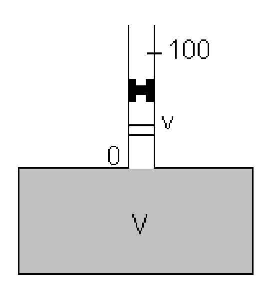
Igualdad que comprueba que a una temperatura t, la división marcada por el termómetro es justamente N=t, de modo que hemos construido un termómetro centígrado perfecto.

3) Para $K=2\cdot 10^{-4}$, resulta

$$\boxed{N = 50{,}517}$$

3.30.- Se construye un termómetro centígrado de líquido no volátil, cuyo coeficiente de dilatación isobárica es α=a+bt, en vidrio cuyo coeficiente de dilatación isobárica es K=c+bt, con un depósito y una varilla cilíndrica con un pequeño émbolo que aísla el líquido (desplazándose sin rozamiento), de la atmósfera, cuya presión P_a=1 atm =cte. Se desprecia la presión hidrostática de la columna de líquido.
En el punto de hielo (0 ºC, 1 atm) se llena justamente el depósito y se marca 0. En el punto de vapor (100 ºC, 1 atm) se marca en el nivel alcanzado por el líquido, dividiéndose la varilla en 100 partes iguales, entre el 0 y el 100.
Calcular exactamente:
1) Relación entre el volumen del depósito y el de una división (constante del termómetro). Aplicación: a=10^{-3} ºC^{-1}; c=10^{-4} ºC^{-1}.
2) ¿Qué marcará a temperatura verdadera de 40 ºC dicho termómetro?
3) ¿A qué temperatura t ºC dará el error máximo?

Solución:



1)

$$\frac{dV}{V} = \alpha dt \Rightarrow V_{100} = V_0 e^{\int_0^{100}\alpha dt} = (V_{100} + 100v_0)e^{\int_0^{100}K dt} \Rightarrow V_0\left(e^{\int_0^{100}(\alpha-K)dt} - 1\right) = 100v_0$$

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{V_t}{v_t} = \frac{100}{e^{\int_0^{100}(\alpha-K)dt} - 1} \Rightarrow \boxed{\frac{V_0}{v_0} = \frac{100}{e^{(a-c)100} - 1}}$$

Aplicación:

$$\frac{V}{v} = \frac{100}{e^{9\cdot10^{-4}\cdot100} - 1} \Rightarrow \boxed{\frac{V}{v} = 1061{,}86}$$

2)

$$V_0 e^{\int_0^{40}\alpha dt} = (V_0 + Nv_0)e^{\int_0^{40}K dt} \Rightarrow \boxed{N = \frac{V_0}{v_0}\left(e^{\int_0^{40}(a-c)dt} - 1\right)}$$

Aplicación:

$$N = 1061{,}86\left(e^{9\cdot10^{-4}\cdot40} - 1\right) \Rightarrow \boxed{N = 38{,}923}$$

lo que significa que el error relativo vale ε=1,077%.

4) Llamando m=V/v, y p=a-c:

$$\varepsilon = t - m(e^{pt} - 1); \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = 1 - mpe^{pt} = 0 \Rightarrow e^{pt} = \frac{1}{mt} \Rightarrow pt = -\ln(mp) \Rightarrow$$

$$\boxed{t = -\frac{\ln(mp)}{m}}$$

Aplicación:

$$t = -\frac{\ln\left(1061{,}86 \cdot 9 \cdot 10^{-4}\right)}{9 \cdot 10^{-4}} = \boxed{50{,}376\,^{o}C}$$

A esta temperatura,

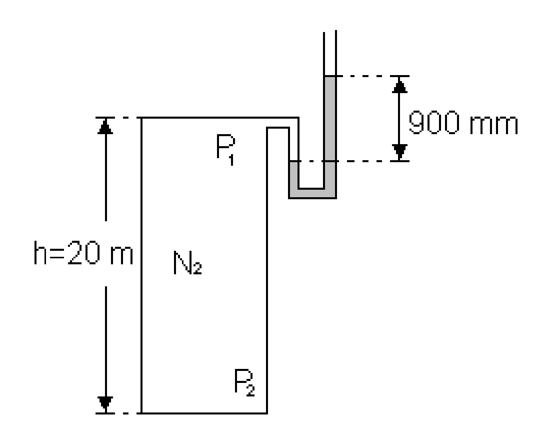
$$\varepsilon_{\text{máx}} = 50{,}376 - 1061{,}86 \cdot \left(e^{9 \cdot 10^{-4} \cdot 50{,}376} - 1\right) = 1{,}125^{o} \approx 2{,}233\%$$

CAPÍTULO IV

Descripción del comportamiento PVT de las sustancias puras.

4.1.- Un depósito de 20m de altura contiene gas nitrógeno en su interior. La presión en la parte superior del depósito se mide mediante un manómetro de agua, siendo la altura de la columna manométrica de 900mm. La temperatura es de 20ºC.
Determinar la presión en la parte superior y en el fondo del depósito (considerando, cosa poco frecuente, que no es despreciable la presión hidrostática de la relativamente pequeña columna de gas).
Datos: Presión atmosférica (barométrica)= 1,02 bar.
Densidad del agua líquida a 20ºC= 998,2 kg/m^3.
Aceleración local de la gravedad g= 9,81 m/s^2.
Densidad del nitrógeno a 20ºC= KP, siendo K= 1,149 kg/m^3 bar.

Solución:



P $_a$= 1,02 bar.

$$P_1 = P_a + \rho_{H2O} g\Delta h = 1{,}02 bar + 998{,}2\frac{kg}{m^3} 9{,}8\frac{m}{s^2} 0{,}9m \frac{1bar}{10^5 \frac{N}{m^2}} = 1{,}02 + 0{,}09 = 1{,}11 \ bar$$

Variación de la presión del N_2 con la altura: $dP = \rho_{N2} g dz$

$$\rho_{N2} = KP = 1{,}149P = P\cdot 1{,}149\frac{kg}{m^3 bar}\cdot\frac{1bar}{10^5 \frac{N}{m^2}}\cdot\frac{N}{kg\cdot\frac{m}{s^2}} = 1{,}149\cdot 10^{-5}\frac{s^2}{m^2}P = K`P$$

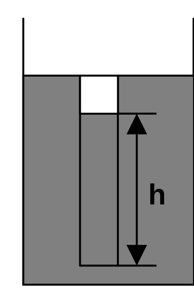
Integrando: $$\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{P} = K`gh = \ln\frac{P_2}{P_1} \Rightarrow P_2 = P_1 e^{K`gh} = \boxed{1{,}1125 \ bar}$$

4.2- Un tubo de vidrio de 100cm de longitud y sección constante, cerrado por un extremo y lleno de aire a 1 atm y 0ºC, se invierte y se hunde en una cuba con mercurio, también a 0ºC, hasta que el extremo cerrado quede nivelado con la superficie de la cuba (ver figura). La presión barométrica es de 1 atm, y se supone que el aire se comporta como un gas ideal.

Determinar la altura de la columna de mercurio en el interior del tubo y la presión final del aire encerrado en la parte superior del tubo.

Solución:

A temperatura constante, $P_i v_i = P_f v_f$; P_i=1 atm; v_i= S*100/M.



V_f=S (100-h)/M, donde M es la masa de aire en el tubo; luego:

$$P_f = \frac{P_i v_i}{v_i} = \frac{1(atm)S\dfrac{100}{M}}{\dfrac{S(100-h)}{M}} = 76\frac{100}{100-h}\,cm\ \ Hg$$

$$76+100 = h + 76\frac{100}{100-h} \Rightarrow 176(100-h) = 100 - h^2 + 7600$$

$$h^2 - 276h + 10000 = 0 \Rightarrow \begin{cases} h_1 = 42{,}9\ \text{cm} \\ h_2 = 233\ \text{cm} \end{cases}$$

La solución h_2 es una solución extraña de la ecuación que se rechaza, ya que es mayor de 100. De modo que:

H= 49,2 cm.

$$P_f = 760\frac{100}{100-42{,}9} = \boxed{1331\ torr}$$

4.3- Siendo la presión atmosférica a nivel del mar 754 torr, en un lugar en que la aceleración de la gravedad es g= 9,79 m/s^2 (supuesta constante independiente de la altura), determinar la altitud de un lugar en la atmósfera donde la presión sea de 0,10 bar, suponiendo:

1) Que la densidad del aire es uniforme en la atmósfera, e igual a 1,28 g/dm^3.

2) Que el aire se comporta como un gas ideal de peso molecular aparente 28,9 y que su temperatura es uniforme en toda la atmósfera e igual a –30ºC.

3) Que el aire se comporta como un gas ideal, y que la temperatura varía con la altitud z en km, según la relación lineal: T(K)= 293- 10z.

Determinar en estos supuestos cuál sería el espesor de la atmósfera.

4) Que la presión y el volumen específicos del aire en la atmósfera están relacionados por la ecuación Pv^{1,4}=cte (es decir, como veremos, que la atmósfera gas perfecto se encuentra en equilibrio adiabático), siendo el volumen específico del aire a nivel del mar 0,844 m^3/kg.

Solución:

1) dP= -ρg dz. Integrando: $\int_{P_a}^{P} dP = -\rho g \int_0^z dz$

$$z = \frac{P_a - P}{\rho g} = \frac{\frac{754}{760}1{,}013\cdot 10^5 - 0{,}10\cdot 10^5}{1{,}28\cdot 9{,}79} = \boxed{7222\ \ m.}$$

2) Partiendo de la ecuación térmica de gases ideales:

$$\rho = \frac{P}{R_m T} \Rightarrow dP = -\frac{Pg}{R_m T}dz \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{g}{R_m T}dz \Rightarrow \int_{P_a}^{P}\frac{dP}{P} = -\frac{g}{R_m T}\int_0^z dz$$

$$\ln\frac{P}{P_a} = -\frac{zg}{R_m T} \Rightarrow z = \frac{R_m T}{g}\ln\frac{P_a}{P} = \frac{8{,}31\cdot 10^3}{28{,}9\cdot 9{,}79}273\ln\frac{\frac{754}{760}1{,}013}{0{,}10} = \boxed{16{,}47\ \ km}$$

3) T(K)=293-10z(km)=293-0,01 z(m)

$$\int_{P_a}^{P}\frac{dP}{P} = -\frac{g}{R_m}\int_0^z \frac{dz}{293-0{,}01z} \Rightarrow \ln\frac{P_a}{P} = \frac{g}{R_m}\left[\frac{\ln(293-0{,}01z)}{-0{,}01}\right]_0^z =$$

De donde operando se deduce: $\boxed{z = 14{,}35\ \text{km}}$

En este caso el espesor de la atmósfera sería:

$$\int_{P_a}^{0}\frac{dP}{P} = -\frac{g}{R_m}\int_0^z \frac{dz}{293-0{,}01z} \Rightarrow z = \infty$$

4)

$$P \cdot v^{1,4} = P_a v_a^{1,4} \Rightarrow v = v_a P_a^{1/1,4} P^{-1/1,4}$$

Dado que v= 1/ρ,

$$v_a P_a^{1/1,4} \int_{P_a}^{P} P^{-1/1,4} dP = -g \int_0^z dz$$

$$\left[\frac{P^{\frac{-1}{1,4}+1}}{\frac{-1}{1,4}+1} \right]_{P_a}^{P} = \frac{-gz}{v_a P_a^{1/1,4}} \rightarrow \frac{P^{0,4/1,4} - P_a^{0,4/1,4}}{0,4/1,4} = \frac{-g}{v_a P_a^{1/1,4}} z$$

E integrando: $z = \frac{v_a P_a^{1/1,4}}{g} \cdot \frac{P_a^{0,4/1,4} - P^{0,4/1,4}}{3,5} = \frac{v_a P_a \left[1 - \left(\frac{P}{P_a} \right)^{0,4/1,4} \right]}{0,4g}$

Obteniéndose z= 10,41 km

4.4.- Una habitación de V=30 m^3=cte a lo largo de todo el proceso, completamente cerrada al exterior (no hay ningún flujo másico a través de sus paredes, que se consideran prácticamente diatérmanas, ya que tienen ventanas de vidrio perfectamente diatérmano), se encuentra, en un instante determinado –al mediodía de un día caluroso y húmedo- a la presión total de P_T= 1 atm y a la temperatura T_1=Text=40ºC.

En la habitación hay aire seco (considerado gas perfecto de fracciones molares 0,21 y 0, 79 en O_2 y N_2 respectivamente) y vapor de agua (también G.P. por su baja presión parcial) que ejerce una tensión de vapor de 0,07 bar.

1) Calcular las presiones parciales del O_2 y N_2 y la masa en gramos de vapor de agua en la habitación.

2) Llega la noche, hace frío, y la temperatura exterior baja a T_2=3ºC. Despreciando el volumen ocupado por el líquido procedente de la condensación del vapor de H_2O, calcular la nueva presión total en la habitación en bar, y la masa en gramos de H_2O que se condensa.

Datos: c_v para el aire seco y para el vapor de agua = 5 cal/mol K=cte.
R= 8,31 J/mol K.

Solución:

1) P_{as}=1,0131-0,07=0,9431 bar; $P_{O2}=x_{O2}P_{as}$= $\boxed{0{,}198 \text{ bar}}$; $P_{N2}=x_{O2}P_{as}$= $\boxed{0{,}745 \text{ bar}}$

$$P_V V = N_V RT; 0{,}07 bar \cdot \frac{10^5 P_a}{1 bar} \cdot 30 m^3 = N_V \cdot 8{,}31 \frac{J}{mol \cdot K}(273+40) \Rightarrow N_V = 80{,}74 mol \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m_v = N_v Pm_{H_2O} = 80{,}74 \cdot 18 = \boxed{1453{,}3 \ g}$$

2) Según dice el enunciado, habrá condensación de vapor de H_2O, por lo que a 3ºC la nueva P'_v será la presión de saturación correspondiente a esa temperatura:

$$P'_T = P'_{as} + P_{s(3ºC)}$$

Aplicando al aire seco la ecuación térmica de los gases ideales:

$$\frac{0{,}9431}{273+40} = \frac{P'_{as}}{273+3} \Rightarrow P'_{as} = 0{,}832 \ bar$$

De la tabla del vapor saturado (H_2O): $P_{S(H2O,\ 3ºC)}$=0,007575 bar, por lo tanto:

$$P'_T = P'_{as} + P_{s(H2O,3ºC)} = \boxed{0{,}84 \text{ bar}}.$$

La masa de agua que quedará en estado de vapor (considerando despreciable el volumen ocupado por el líquido formado en la condensación) será:

$$P_{s(H_2O,3ºC)} V = N'_v RT \rightarrow 0{,}007575 \cdot 10^5 \cdot 30 = N'_v \cdot 8{,}31 \cdot (273+3) \Rightarrow N'_v = 9{,}91 mol = 178{,}35 \quad g$$

Luego la masa de agua condensada será:

$$\boxed{M_v - m'_v = 1275 \text{ g.}}$$

Nota: el agua condensada ocupará aproximadamente 1,275 dm^3, volumen evidentemente despreciable frente al total de la habitación (30000dm^3). En concreto, el líquido formado ocupará un 0,004% de V.

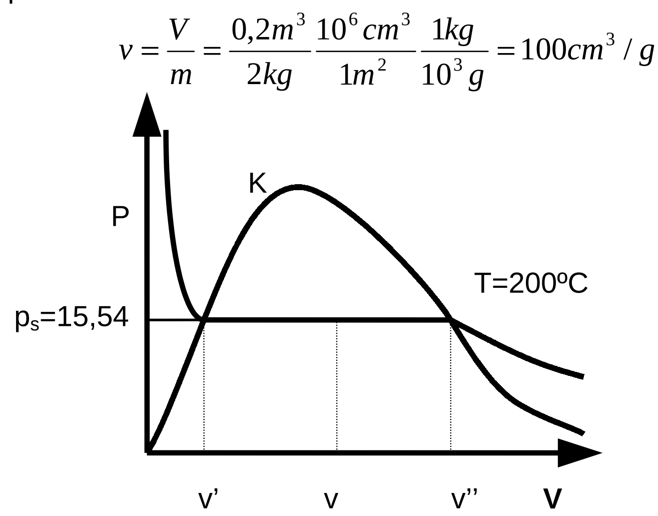
4.5.- Dos kg de agua a 200ºC están contenidos en un deposito de 0,2 m3. Considerando los datos que se indican, que han sido entresacados de las tablas del vapor de agua, determinar:
1)La presión en el depósito.
2)La masa y el volumen del vapor contenido en el depósito.

Solución:

t(ºC)	Ps (bar)	v'(cm^3/g)	v''(cm^3/g)
200	15,54	1,156	127,4

1) Volumen específico

$$v = \frac{V}{m} = \frac{0{,}2m^3}{2kg}\frac{10^6 cm^3}{1m^2}\frac{1kg}{10^3 g} = 100cm^3/g$$



Como estamos en la zona de vapor húmedo la presión es h de saturación :
p = p_s(200ºC) = 15,54 bar

Para saber la masa de vapor m'' contenida en el deposito calculamos el título x:

$$x = \frac{m''}{m}; v = v' + x(v'' - v'). \rightarrow x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$$

$$x = \frac{100 - 1{,}156}{127{,}4 - 1{,}156} = 0{,}783$$

$$0.783 = \frac{m''}{m'} = \frac{masa\ \ de\ \ vapor}{masa\ \ total} = \frac{m''}{2kg} \Rightarrow m'' = \boxed{1{,}566\ \ kg}$$

El volumen de vapor viene dado por : V'' = m'' v''

$$V'' = 1{,}566\, kg \cdot \frac{10^3 g}{1kg} \cdot 127{,}4 \cdot \frac{cm^3}{g} \cdot \frac{1m^3}{10^6 cm^3} = \boxed{0{,}1995\ \ m^3}$$

4.6 Un depósito contiene 80 moles de CO_2 y 5 l de agua líquida de densidad 0,998 kg/dm^3 a la temperatura de 20ºC. Siendo la presión parcial del CO_2 en el deposito de 2,43 bar, determinar : la masa total de agua contenida en el depósito. Si se calienta este a 40 ºC ¿Cual será ahora el porcentaje de masa de agua en la fase de vapor ?.
Aumentando la temperatura suficientemente, ¿Es posible conseguir la ebullición del agua?.
R = 8,3 J/mol·K; 1bar = 10^5 N/m^2.

Solución:

De las tablas de vapor de agua:

t(ºC)	Ps(bar)
20	0,023
40	0,074

Consideramos válido el modelo de mezcla de gases ideales para la mezcla vapor-CO_2.

CO_2+Vapor $\quad P_T = P_{CO_2} + P_s(20ºC)$

$P_{CO_2} \cdot V = N_{CO_2} \cdot R \cdot T$

$$V = \frac{N_{CO_2} \cdot R \cdot T}{P_{CO_2}} \Rightarrow V = \frac{80 \cdot 8{,}31 \cdot 293}{2{,}43 \cdot 10^5} = 0{,}8 \ m^3$$

$$Ps(20^o C) \cdot V = \frac{m_v}{1 M_{H_2O}} \cdot R \cdot T \Rightarrow m_v = \frac{Ps(20^o C) \cdot V}{R_{H_2O} \cdot T} = \frac{0{,}023 \cdot 10^5 \cdot 0{,}8 \cdot 18}{8{,}31 \cdot 293} = 13{,}6 g$$

Masa total de H_2O= Masa de líquido + masa de vapor

m = 5(l) 998(g/l) + 13,68g = 5003,68g.

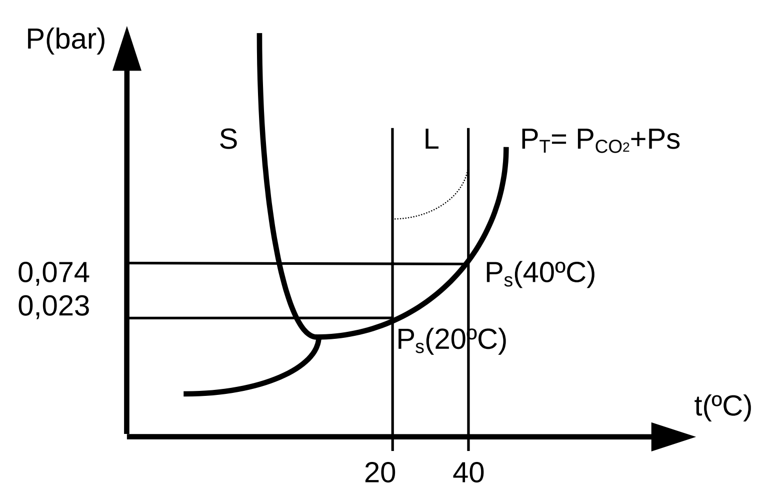
$$Ps(40^o C) \cdot V = \frac{m_v}{1 pm H_2O} \cdot R \cdot T' \Rightarrow m_v = \frac{Ps(40^o C) \cdot V}{R_{H_2O} \cdot T'} = \frac{0{,}074 \cdot 10^5 \cdot 0{,}8 \cdot 18}{8{,}31 \cdot 313} = 40{,}95 \ g$$

(Se considera despreciable el aumento de volumen V debido a la evaporación de agua líquida)

$$\frac{m_v}{m_T} x100 = \% \Rightarrow \frac{40{,}95}{5003{,}68} x100 = 0{,}82\%$$

Para que exista ebullición se tiene que cumplir que $P_T \geq P_S$ (T) pero, puesto que P_T = P CO_2 (T) + P_s(T)

Cualquiera que sea la temperatura T, siempre se cumplirá que $P_T > P_S$(T) y por consiguiente nunca habrá ebullición.



La curva de la presión total siempre esta por encima de la curva de saturación.

4.7.- El aire seco es una mezcla de gases cuya composición centesimal en volumen es : 78,09% de N_2, 20,95% de O_2, 0,93% de Ar, y 0,0,% de CO_2, mientras que el aire húmedo (aire atmosférico) es una mezcla de aire seco y vapor de agua. Al estudiar el aire húmedo se considera que tanto el aire seco como el vapor de agua se comportan como gases ideales.
Consideremos un aire húmedo a la temperatura de 20ºC, siendo la p= 783 Torr la presión y pv = 0,017 bar la presión parcial del vapor de agua. Determinar :
- La humedad absoluta, H, del aire, Hallar También su densidad.
- La humedad relativa, Hr,del aire.
- Temperatura a la que habrá que enfriar el aire para que se inicie la condensación del vapor de agua(punto de Rocío).

R = 8,3 J/mol·K; 1atm = 760 Torr = 1,013 bar.

Solución:

De las tablas de vapor de agua:

t(ºC)	Ps(bar)
15	0,017
20	0,023

M = masa molecular

$$H = \frac{m_v}{m_a} = \frac{N_v \cdot M_v}{N_a \cdot M_a} = \frac{M_v \cdot P_v}{M_a \cdot P_a} = \frac{M_v}{M_a} \cdot \frac{P_v}{P - P_v} = \frac{18}{28{,}96} \cdot \frac{P_v}{P - P_v}$$

$$H = 0{,}062 \cdot \frac{P_v}{P - P_v} \text{(kg vapor/kg aire)}$$

$$P_a \cdot V = m_a \frac{R}{M_a} \cdot T = m_a \cdot R_a \cdot T; R_a = 0{,}29\, J/g\, K$$

$$P_v \cdot V = m_v \frac{R}{M_v} \cdot T = m_v \cdot R_v \cdot T; R_v = 0{,}46\, J/g\, K$$

$$H = 0.622 \cdot \frac{0{,}017}{783/760.1{,}013 - 0{,}017} = 0{,}01 \Rightarrow H = 10 g\ vapor/kg\ a\ s$$

COMP	M_i	r_i %	M_i ri
N_2	28	78,09	21,86
O_2	32	20,95	6,7
A	40	0,93	0,37
CO_2	44	0,03	0,01

$$\sum (M_i . r_i) = M_a = 28{,}94 g/mol; \Rightarrow \rho = \frac{m_v + m_a}{v};$$

$$\rho = \frac{m_v + m_a}{m_a \cdot R_a + m_v \cdot R_v} \cdot \frac{P}{T} = \frac{m_v/m_a + m_a/m_a}{m_a \cdot R_a/m_a + m_v \cdot R_v/m_a} \cdot \frac{P}{T} = \frac{H+1}{R_a + HR_v} \frac{P}{T} =$$

$$= \frac{0{,}01+1}{0{,}29 + 0{,}01 \cdot 0{,}46} \cdot \frac{783/760 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5\, N/m^2}{293} \cdot kg/10^3 g = 1{,}221\ kg/m^3$$

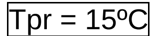
$$\boxed{\rho = 0{,}0012\ g/cm^3}$$

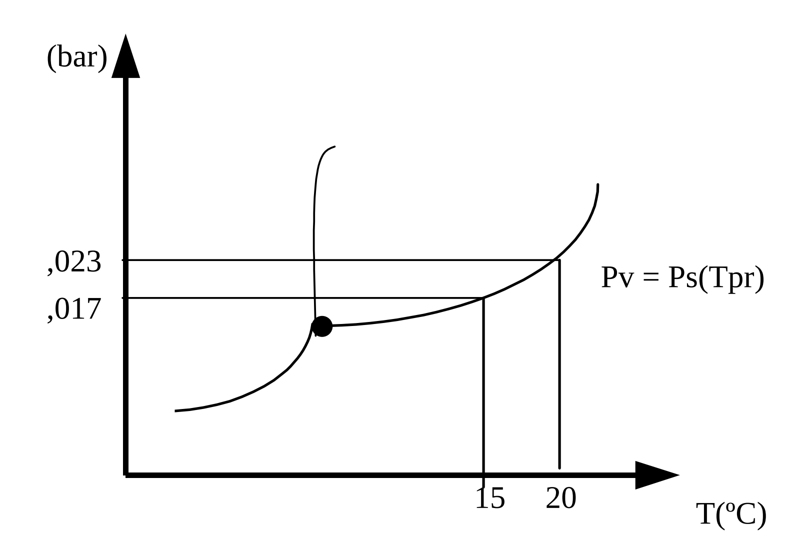
$$H_r = \frac{P_v}{P_s(T)} = \frac{0{,}017}{0{,}023} = 0{,}74 \Rightarrow 74\%$$; Hr=74%

Se cumple que $H = 0{,}622\,\dfrac{H_r x Ps(T)}{P - H_r P_s(T)}$

$$P_v = P_s(T_{pr}) \Rightarrow H = 0{,}622\,\frac{H_r x Ps(T_{pr})}{P - H_r P_s(T_{pr})} = 0{,}01$$

Mirando en las tablas de la presión de saturación del agua, hay que encontrar aquella temperatura para la que se satisface la ecuación anterior. El resultado obtenido es :





4.8.- Un depósito contiene 500 kg de H_2O, 300 moles de H_2O y 200 moles de CO_2 a la temperatura de 25ºC. La presión parcial del H_2 en el deposito es de 0,78 bar; determinar la masa de agua líquida contenida en el depósito, así como la presión parcial del CO_2.
Considerar válido el modelo de gases ideales.

Solución:

$$P_{H_2} \cdot V_g = N_{H_2} \cdot RT \Rightarrow Vg = \frac{N_{H_2} \cdot RT}{P_{H_2}} = \frac{300 \cdot 8{,}3 \cdot 298}{0{,}78 \cdot 10^5 \, N/m^2} = 9{,}513 \text{ m}^3$$

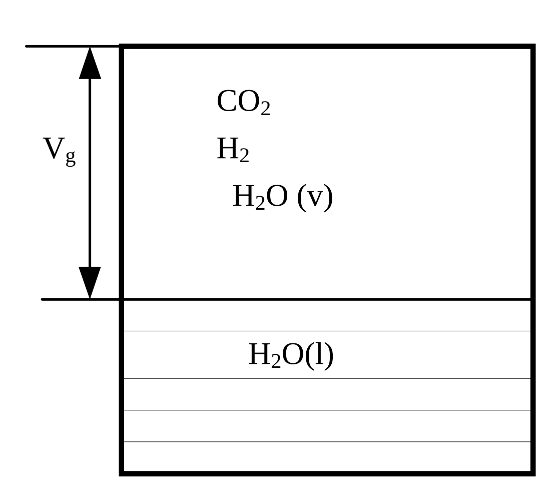
$$\left.\begin{matrix} P_{CO_2} \cdot V_g = N_{CO_2} \cdot RT \\ P_{CO_2} \cdot V_g = N_{CO_2} \cdot RT \end{matrix}\right\rangle P_{CO_2} = P_{H_2} \frac{N_{CO_2}}{N_{H_2}} = 0{,}78 \cdot \frac{200}{300} = \boxed{0{,}52 \text{ bar}}$$

$$P_{H_2O}(vapor)V_g = P_S(25^o C) = 0{,}032 \;\; bar = 0{,}032 \cdot 10^5 \, N/m^2$$

$$P_{H_2O} \cdot V_g = P_{H_2O}(v) \cdot R \cdot T \Rightarrow N_{H_2O}(v) = \frac{P_{H_2O} \cdot V_g}{R \cdot T} = \frac{0{,}032 \cdot 10^5 \cdot 9{,}513}{8{,}3 \cdot 298} = 12{,}30 \;\; moles$$

$$m_v = N_v \cdot P_m = 12{,}30 \cdot 18 = 221{,}4 \;\; g$$

$$m_1 = 500 \;\; kg - m_v = 221{,}4 \cdot 10^{-3} = \boxed{499{,}7786 \text{ kg}}$$



$P_T = P_{CO_2} + PH_2 + P_S$(25ºC)
P_T = 0,52 + 0,78 + 0,032 = 1,332 bar
$P_T \; V_g = N_T \; R \; T$

4.9.- Un depósito de 1,5 m^3 de capacidad en cuyo anterior hay aire seco a la presión atmosférica de 1,02 bar y temperatura ambiente de 17ºC se conecta mediante una válvula a una tubería por la que fluye un caudal de NH_3 líquido. En un momento dado se abre la válvula, volviéndose nuevamente a cerrar cuando la masa de NH_3 que entra en el deposito es de 2 kg.

Admitiendo que la mezcla de vapor de amoniaco y aire seco se comporta como un gas ideal y siendo la densidad del NH_3 líquido aproximadamente constante e igual a 0,6 Kg/dm^3, determinar :

1) La masa de NH_3que queda en el deposito en fase de vapor, una vez alcanzado el estado final de equilibrio y la presión final en el deposito.

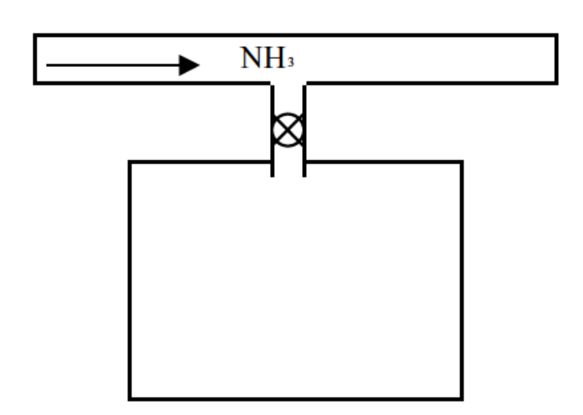
2) Si se enfriase el deposito hasta una temperatura de -30ºC, ¿Cual sería la masa del NH3 en fase vapor?.

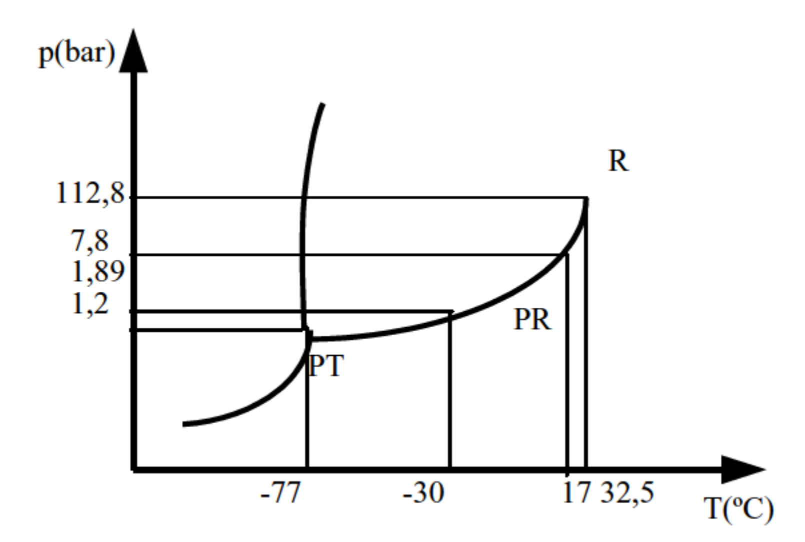
3) Contestar a las preguntas 1) y 2) suponiendo que el tiempo de apertura de la válvula es tal que la masa de NH_3 que entra en el deposito es de 300 kg.

Solución:

De las tablas del NH3 saturado:

T(ºC)	p(bar)
17	7,8
-30	1,2





1) $p_1 = p_{a1} = 1{,}02$ bar $T_1 = 290$ ºK

$$p_2 = \begin{cases} p_{a2} + p_{v2} \text{ (si no hubiera saturación)} \\ p_{a2} + p_s \text{ (si hubiera saturación)} \end{cases}$$

Supongamos que no hay NH_3 en fase liquida.

$$P_{v2} = \frac{m_{v_2} \cdot R_M \cdot T_1}{V} = \frac{\frac{200}{17} \cdot 8{,}31 \cdot 290}{1{,}5 \cdot 105} = 1{,}89 \ bar$$

$p_{v2} < p_s$ (17ºC) Luego todo el NH_3 hierve

$p_{a2} = p_{a1} = p_1$

$pv_2 + p_1 = 1{,}89 + 1{,}02 = 2{,}91$ bar $= p_2$

2)Vamos a ver si la condensación de NH_3

$$P_{v3} = P_{v2} \frac{T_3}{T_2} = 1{,}58 \ bar > P_s(30^o C)$$

Luego hay condensación. Por tanto

$Pv_3 = p_S$ (-30ºC)

Ps (-30ºC) $V_3 = m_{V3}$ R_M T_3

$V_3 = V - (m - m_{v3}) / \rho$

$$m_{v_3} = \frac{P_s(-30^o C) \cdot (v - \frac{m}{\rho})}{R_M \cdot T_3 - Ps(30^o C)/\rho} = \frac{1{,}2 \cdot 10^5 (1{,}5 - 2/600)}{(8{,}31/17) \cdot 10^3 \cdot 243 - 1{,}2 \cdot 10^5 / 600} = 1{,}51 \ kg$$

Si no consideráramos el volumen ocupado por el líquido, en ese caso

$$m_{v_3} = \frac{P_s(-30^o C) \cdot V}{R_M \cdot T_3} = 1{,}49 \ kg$$

El error relativo es de 1,8%, de forma que sería perfectamente válido trabajar con esta hipótesis.

3-1) m' = 300 kg.

$$p_2 = \begin{cases} p'_{a2} + p'_{V2} \\ p'_{a2} + p'_S \ (17^o C) \end{cases}$$

$$P'_{v_2} = \frac{m' \cdot R_M \cdot T}{V} = \frac{300 \cdot \frac{8{,}31}{17 \cdot 103} \cdot 390}{1{,}5} = 283{,}5 bar$$

luego hierve hasta que la presión total en el deposito es de 7,8 bar y a continuación hay una vaporización hasta que la presión parcial del NH3 sea la de saturación a es temperatura esto es 7,8 bar.

P_S (-30ºC) $V'_2 = m'_{V2}$ R_M T_2

$V_3 = v - (m' - m'_{V2}) / \rho$

$$m'_{v_2} = \frac{P_s(17^o C)\cdot(v - \frac{m'_{v_2}}{\rho})}{R_M \cdot T_2 - Ps(17^o C)/\rho} = \frac{7{,}8\cdot 10^5(1{,}5 - 300/600)}{(8{,}31/17)\cdot 10^3 \cdot 290 - 7{,}8\cdot 10^5/600} = 5{,}55\ kg$$

Sin corrección de volumen

$$m'_{v_2} = \frac{7{,}8\cdot 10^5 \cdot 1{,}5}{\frac{8{,}31}{17\cdot 10^3}\cdot 290} = 8{,}25\ kg$$

por tanto, ahora habrá que tener en cuenta el volumen ocupado por el NH_3 líquido.

$P'_{a2}\cdot V'_2 = N\cdot R\cdot T_2$
$P'_{a1}\cdot V = N\cdot R\cdot T_2$; $P'_a = P_{a1}$ V / V'_2 = 1,02 [1,5 / (1,5-(300-5,55)/600) =1,51 bar

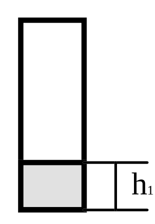
$P'_2 = P'_{a2} + P'_{V2}$ = 1,51 +7,8 = 9,31 bar

3-2)
P_S (-30ºC) $_{V'3}$ = m'_{V3} R_M T_3
V'_3 = v- (m'- m'_{V3}) /ρ

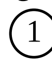
$$m_{v_3} = \frac{P_s(-30^o C)\cdot(v - \frac{m}{\rho})}{R_M \cdot T_3 - Ps(-30^o C)/\rho} = \frac{1{,}2\cdot 10^5(1{,}5 - 300/600)}{(8{,}31/17)\cdot 10^3 \cdot 243 - 1{,}2\cdot 10^5/600} = 1{,}01\ kg$$

4.10.- Se desean construir tres tubos Natterer, los cuales tienen sección constante y h = 25cm, y se han de llenar de CO2 a 10ºC. Se quiere que calentando a 21ºC el primer tubo, todo el CO2 pase a vapor y en el tercer tubo a liquido, mientras que en el segundo, la superficie libre de separación se hace desaparecer si se calienta a la temperatura crítica. La densidad crítica del CO_2 es de 0,46 g/cm^3, los volúmenes específicos de liquido y vapor saturado son a 21ºC:1,319 cm^3/g y a 10ºC: 1,166 cm^3/g y 7523 cm^3/g. Determinar las alturas que han de tener a 10ºC las columnas de líquido en los tres tubos.

Solución:



Punto representativo de su estado en un diagrama (P,V):

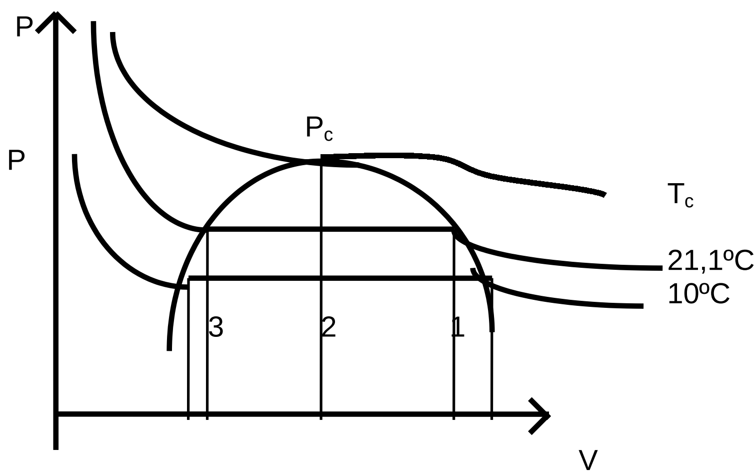


h2

Punto representativo de su estado en un diagrama (P,V):

h3

Punto representativo de su estado en un diagrama (P,V):



Tomamos S = 1 cm^2; d_c = 0,46(densidad crítica)

a 21,1 ºC v' =1,319 cm^3/g
v'' = 5019 cm^3/g

a 10ºc v' = 1,166cm^3/g
v'' = 7523 cm^3/g

La masa total de CO_2 que hay en cada uno de los tres tubos será, naturalmente, la suma de las correspondientes masas de vapor y de líquido.

m2 = 0,46x25 g masa total de CO_2 que hay en el segundo tubo.

$0,46 \cdot 25 = m'' + m' = h_2 /1,166 + 25-h_2/ 7523$
$h_2 = 11,28$ cm altura del líquido en el tubo 2

$m_1 = 25/5019$ g(masa total de CO_2 en el tubo1)

$25/5019 = h_1 /1,166 + 25-h_1/ 7523$
h1 = 2,29 cm altura del líquido en el tubo 1

$m_3 = 25/1,319$ g(masa total de CO_2 en el tubo 3)

$25/1,319 = h_3 /1,166 + 25-h_3 / 7523$

$h_3 = 21,56$ cm altura del liquido en el tubo 3

4.11.- Para medir la temperatura de un recinto se dispone de un tubo de vidrio lleno de aire. Cuando la temperatura del aire y del vidrio es T_1, la presión ejercida por el aire es P_1 y el volumen del tubo es V_1. Puesto el tubo en el recinto y logrado el equilibrio térmico, se extrae de él el aire necesario para restablecer la presión inicial P_1; el aire extraído ocupa el volumen V_2 medido a la presión P_2 y temperaturas T_2. Determinar la temperatura del recinto en los dos casos siguientes:

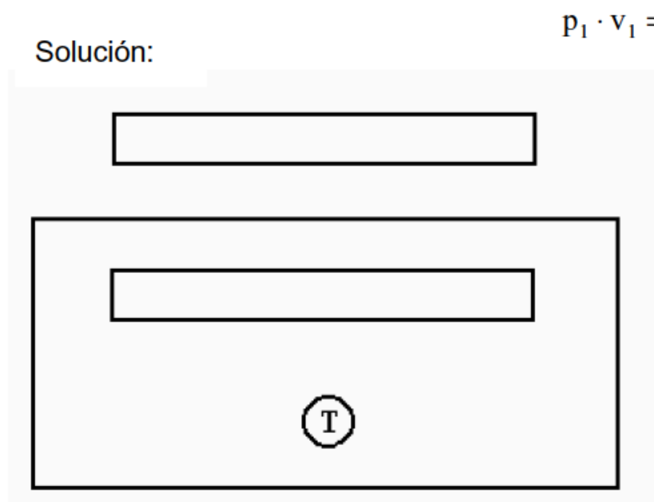
a.) Suponiendo despreciable la dilatación del vidrio.

b.) Considerando que el coeficiente de dilatación del vidrio es constante e igual a α

Todas la magnitudes se expresan en las unidades del S.I.

$$p_1 \cdot v_1 = N_1 \cdot R \cdot T_1$$

Solución:



$$N_e = \frac{p_2 \cdot v_2}{R \cdot T_2}$$

Hallamos los moles correspondientes a la diferencia entre el estado 1 y el estado2.

$$N_1 - N_e = \frac{p_1 \cdot v_1}{R \cdot T_1} - \frac{p_2 \cdot v_2}{R \cdot T_2} = \frac{p_1 \cdot v}{R \cdot T}$$

Estos serán el Nº de moles que quedan en el tubo después de haber extraído los moles.

A.) $v = v_1$;
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \cdot \frac{1}{T_2} \Rightarrow T = \frac{p_1 \cdot v_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{p_1 \cdot v_1 \cdot T_2 - p_2 \cdot v_2 \cdot T_1}$$

Esta será la temperatura final de equilibrio.

B.) Aplicamos la formula de dilatación volumétrica para hallar su volumen final.

$$v = v_1 \cdot \left[1 + \alpha \cdot \left(T - T_1\right)\right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{v_1}{v} \cdot \frac{1}{T_1} - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v} \cdot \frac{1}{T_2} = \frac{v_1}{v} \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \cdot \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \left(T - T_1\right)} \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \cdot \frac{1}{T_2}\right]$$

$$+\alpha \cdot \left(T - T_1\right) = T \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \cdot \frac{1}{T_2}\right]$$, de donde se obtiene:

$$T = \frac{1 - \alpha \cdot T_1}{\frac{1}{T_1} - \left(\frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \cdot \frac{1}{T_2}\right) - \alpha}$$

4.12.- El coeficiente de dilatación isobárica el mercurio en un amplio intervalo de presiones y temperaturas se puede considerar constante e igual a α = 1,8.10^{-4} ºC y el coeficiente de compresibilidad isotermo K_T = 3,9.10^{-6} atm^{-1}.

¿Cuál será el aumento de presión que impedirá la dilatación del Hg si su temperatura se eleva en 1 ºC ?.

Solución:

$$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad K_T = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot dp \qquad dv = \alpha \cdot vdT - K_T \cdot vdp$$

Como no ha de existir dilatación $\Rightarrow$ $dv = 0$

$$0 = \alpha \cdot vdT - K_T \cdot vdp \;\Rightarrow\; dp = \frac{\alpha}{K_T} \cdot dT$$

$$\Delta p = \frac{\alpha}{K_T} \cdot \Delta T = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{3{,}9 \cdot 10^{-6}} = 46 \text{ atm.}$$

4.13.- Para un cierto gas, el coeficiente de dilatación térmica es $\alpha = 1/T$ y su coeficiente de compresibilidad isotermo es $K_T = 1/p \cdot (1 + Ap)$, siendo A una constante. Se pide hallar la ecuación de estado térmico de dicho gas.

Solución:

$$\alpha = \frac{1}{T} = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad K_T = \frac{1}{p \cdot (1 + Ap)} = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$v = v(T, p) \qquad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

$$dv = \frac{v}{T} \cdot dT - \frac{v}{p \cdot (1 + Ap)} \cdot dp \quad \Rightarrow \quad \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p \cdot (1 + Ap)}$$

$$\frac{1}{p \cdot (1 + Ap)} = \frac{M}{p} + \frac{N}{1 + Ap} = \frac{M \cdot (1 + Ap) + Np}{p \cdot (1 + Ap)}$$

$$\left.\begin{array}{l} M = 1 \\ M \cdot A + N = 0 \end{array}\right\} N = -A \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{p \cdot (1 + Ap)} = \frac{1}{p} - \frac{A}{1 + Ap}$$

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} + \frac{A \cdot dp}{1 + Ap}$$

$$\ln v = \ln T - \ln p + \ln(1 + Ap) + \ln K$$

$$p \cdot v = R \cdot T \cdot (1 + Ap) \qquad \text{siendo } R = \ln K = \text{cte.}$$

4.14.- En un cierto gas el coeficiente de dilatación isobárica está dado por la expresión $\alpha = K_1 . T^{\gamma-1}$ y el coeficiente de compresibilidad isotérmico es $K_T = K_2/p$ donde K_1 , γ y K_2 son sendas constantes. Determinar la ecuación de estado térmico del gas.

Solución:

$$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = K_1 \cdot T^{\gamma-1} \qquad K_T = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{K_2}{p}$$

$$v = v(p,T) \qquad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot dp = \alpha \cdot v \cdot dT - K_T \cdot v \cdot dp$$

$$dv = v \cdot K_1 \cdot T^{\gamma-1} \cdot dT - K_2 \frac{v}{p} \cdot dp$$

$$\frac{dv}{v} = K_1 \cdot T^{\gamma-1} \cdot dT - K_2 \frac{dp}{p}$$

integrando obtenemos $\Rightarrow \ln v = \frac{k_1}{\gamma} \cdot T^{\gamma} - K_2 \cdot \ln p + cte$

$$\ln \left(v \cdot p^{K_2}\right) = \frac{k_1}{\gamma} \cdot T^{\gamma} + cte$$

$$\mathbf{p^{K_2} \cdot v = K \cdot exp\left(\frac{k_1}{\gamma} \cdot T^{\gamma}\right)}$$

4.15.- Un sistema simple compresible de masa *m* se comprime según un proceso isotermo y cuasi-estático desde la presión inicial p_1 hasta p_2. El coeficiente de compresibilidad isotermo es $K_T = A/p^2$, donde A es constante, determinar la variación de volumen del sistema.

Si el sistema fuera un gas ideal y siendo v_1 =5000 cm^3/g, p_1 = 1 bar, p_2 = 10 bar y m = 1 kg ¿Cuál es el volumen final del gas?.

Si se tratase de agua líquida cuyo coeficiente de compresibilidad isotermo es aproximadamente $K_T = 4{,}4.10^{-10}$ M^2 /N ¿ Cuál sería el volumen final del agua para los mismos valores de p_1 , p_2 y m del apartado anterior y siendo v_1 = 1 cm^3/g?

Solución:

a)

$$v = v(p, T)$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

$$\left.\begin{array}{l} K_T = -\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \\ \text{Proceso isotermo } dT = 0 \end{array}\right\} \quad dv = -v \cdot K_T \cdot dp = \frac{-v \cdot A}{p^2} \cdot dp$$

$$\frac{dv}{v} = -A \cdot \frac{dp}{p^2} \;\Rightarrow\; \ln \frac{\mathbf{v_2}}{\mathbf{v_1}} = A \cdot \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right) \;\Rightarrow\; v_2 = v_1 \cdot \exp\left[A \cdot \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right)\right]$$

$$\mathbf{\Delta v = m \cdot (v_2 - v_1) = -m \cdot v_1 \cdot \left[1 - exp\left[A \cdot \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right)\right]\right]}$$

b)

$$dv = -v \cdot K_T \cdot dp$$

$$K_T = -\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{R_M \cdot T}{p^2 \cdot v} = \frac{1}{p}$$

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p} \quad\Rightarrow\quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$v_2 = v_1 \cdot \frac{p_1}{p_2} = 5000 \ \frac{cm^3}{gr} \cdot \frac{1}{10} = 500 \ \frac{cm^3}{gr}$$

$$v_2 = 500 \cdot 10^3 \ cm^3 = \boxed{0{,}5 \, m^3}$$

c)

$$\frac{dv}{v} = 4{,}4 \cdot 10^{-10} \cdot dp$$

$$v_2 = v_1 \cdot \exp \left(- 4{,}4 \cdot 10^{-10} \cdot 9 \cdot 10^5\right) = 0{,}9995 \cdot v_1$$

$$v_2 \cong v_1 = 1 \ dm^3$$

4.16.- Un sistema simple comprensible inicialmente a la presión p_1 y cuyo coeficiente piezométrico es $\beta = M/T^2$ siendo M una constante, se calienta según un proceso isócoro y cuasi-estático desde la temperatura inicial T_1 (K) hasta T_2 (K). Determinar la variación de presión entre los estados final e inicial.

Si el sistema fuera un gas ideal y siendo T_1=300K, T_2= 310K y p_1=2 atm. ¿Cuál será la presión final del gas?.

Si se tratase de agua líquida y siendo para el agua líquida aproximadamente $\beta = 0{,}5\ K^{-1}$ ¿ Cuál sería la presión final del agua para los mismos valores de T_1, T_2 y p_1 del apartado anterior?.

Solución:

a)

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot dv$$

$$\left.\begin{array}{l} \beta = \dfrac{1}{p}\cdot\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ \text{Isócoro: } v = \text{cte.} \end{array}\right\} \quad dp = \beta \cdot p \cdot dT = \frac{M \cdot p}{T^2}\cdot dT \qquad \Rightarrow \qquad \frac{dp}{p} = M \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Integrando entre 1 y 2: $\Rightarrow \ \ln \dfrac{p_2}{p_1} = M \cdot \left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$

$$p_2 = p_1 \cdot \exp\left[M \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$p_2 - p_1 = -p_1\left[1 - \exp\left[M \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]\right]$$

b)

$$dp = \beta \cdot p \cdot dT = \frac{p}{T}\cdot dT$$

$$\beta = \frac{1}{p}\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R_M}{p \cdot v} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

$$\left.\begin{array}{l} v = cte. \\ m = cte. \end{array}\right\} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{p}_2 = 2\,atm\,\frac{310}{300} = \boxed{2{,}06\,\mathrm{atm.}}$$

c)

$$\frac{1}{\mathrm{p}} \cdot \frac{\mathrm{dp}}{\mathrm{dT}} = \beta \quad \Rightarrow \quad \mathrm{p}_2 = p_1 \cdot \exp\left[\beta \cdot \left(T_2 - T_1\right)\right] = \boxed{296{,}83\,\mathrm{atm}}$$

4.17.- Determinar los coeficientes α, β y K_T de un gas que satisface la ecuación de estado térmica de Van der Waals.

Se comprime gas CO_2 según un proceso cuasi-estático e isócoro desde un estado inicial, en el que la presión es de 74 bar y la temperatura de 313 K, hasta una presión final de 90 bar. Siendo el volumen molar en el estado inicial de 200 cm^3/mol y supuesto que el CO_2 según en esa zona de estados satisface la ecuación de Van der Waals, utilizar los resultados obtenidos en el primer apartado del problema para determinar la temperatura al final del proceso. Representar dicho proceso sobre los diagramas (p-v) y (p-T).

Datos: R=8,3 J/mol.K ; P_c=73 bar ; T_c=304,2 K

B(covolumen)= 0,0429 l/mol

Solución:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\cdot(v-b)=R\cdot T \quad\Rightarrow\quad p=\frac{R\cdot T}{v-b}-\frac{a}{v^2}$$

$$\alpha=\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad K_T=-\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \qquad \beta=\frac{1}{p}\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\frac{R}{v-b} \quad\Rightarrow\quad \beta=\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{p}\cdot(\mathbf{v-b})}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=\frac{-R\cdot T}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3}=\frac{-R\cdot T\cdot v^3+2\cdot a\cdot(v-b)^2}{v^3\cdot(v-b)^2}$$

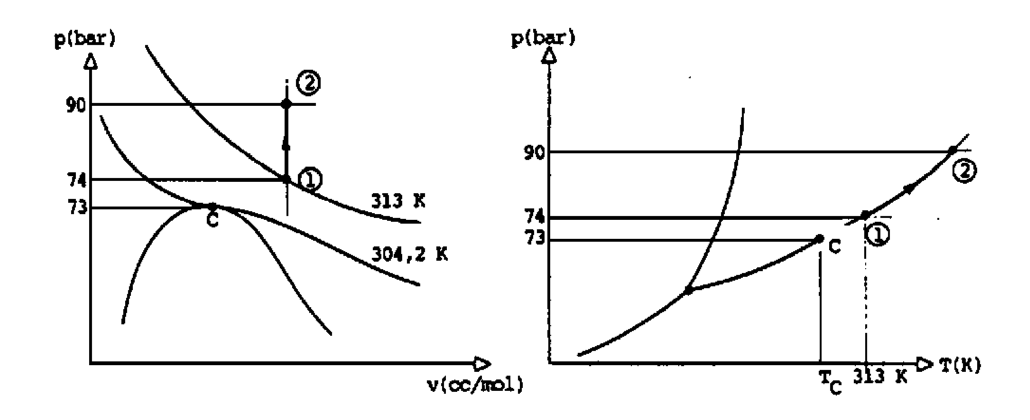
Tomando el inverso y multiplicando por $-\frac{1}{v}$:

$$-\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T=\frac{v^2\cdot(v-b)^2}{R\cdot T\cdot v^3-2\cdot a\cdot(v-b)^2}=K_T$$

$$\alpha=p\cdot\beta\cdot K_T=p\cdot\frac{R}{p\cdot(v-b)}\cdot\frac{v^2\cdot(v-b)^2}{R\cdot T\cdot v^3-2\cdot a\cdot(v-b)^2}$$

$$\alpha = \frac{R \cdot v^2 \cdot (v-b)}{R \cdot T \cdot v^3 - 2 \cdot a \cdot (v-b)^2}$$

La compresión realizada vendría representada, en (p,v) y (p,T), según:



Vemos que, el CO_2 está efectivamente en la zona de gas (por encima del punto crítico).

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \cdot dv$$

Proceso isócoro: $dv = 0 \quad \Rightarrow \quad (dT)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot dp = \frac{1}{p \cdot \beta}$

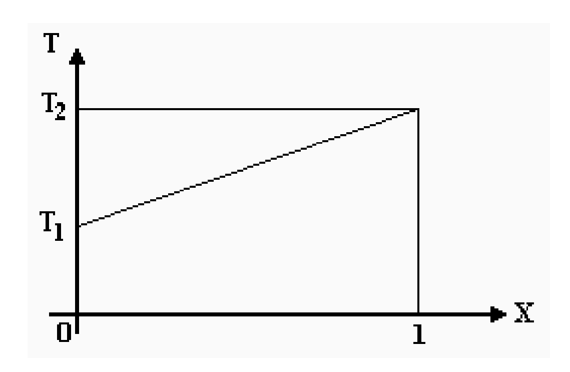
y puesto que el proceso es isócoro $\quad \Rightarrow \quad dp = \frac{v-b}{R} \cdot dp$

$$\Delta T = \frac{v-b}{R} \cdot \Delta p \quad \Rightarrow \quad \Delta T = \frac{200 \cdot \frac{cm^3}{mol} - \left(0{,}0429 \cdot \frac{l}{mol} \cdot 10^3 \cdot \frac{cm^3}{l}\right)}{8{,}3 \frac{N \cdot m}{mol \cdot K}} \cdot (90-74) \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$$

$\Delta T = 30{,}28\ K \quad \Rightarrow \quad$ T_2 =343,28 K

4-18 Un tubo de sección constante y de volumen V=10 cm^3 contiene en su interior un cierto gas que se considera ideal. La temperatura varía linealmente a lo largo del tubo, desde T_1=12ºC en un extremo hasta T_2= 96ºC en el otro. Siendo la presión que ejerce el gas de 1600 Torr y admitiendo la aproximación del equilibrio local, calcular el número de moléculas contenidas en el tubo.
Datos: R= 8,31 J/mol.K ; N_A = 6,123.10^{23} moléculas/mol.

Solución:



Al variar linealmente a lo largo del tubo, la ecuación que expresa la temperatura en función de la coordenada X será:

$$T = Ax + B$$

$$x = 0 \quad ; \quad T = T_1 \text{ ; luego } B = T_1$$

$$x = 1 = \frac{V}{S}; \quad T = T_2 \Rightarrow \quad \text{luego } T_2 = A \cdot \frac{V}{S} + T_1$$

$$A = \frac{(T_2 - T_1) \cdot S}{v}$$

$$T = \frac{S}{v} \cdot (T_2 - T_1) \cdot x + T_1$$

En un elemento de volumen dv, el número de moles, dN, vendrá dado por la ecuación: $p \cdot dv = dN \cdot R \cdot T$

$$dN = \frac{p.dv}{R \cdot T} = \frac{p \cdot S \cdot dx}{R \cdot T} = \frac{p \cdot S \cdot dx}{R \cdot \left[(T_2 - T_1) \cdot \frac{S}{v} \cdot x + T_1\right]}$$

$$N = \frac{p.S}{R} \cdot \int_0^{v/S} \frac{dx}{\left(T_2 - T_1\right) \cdot \frac{S}{v} \cdot x + T_1} = \frac{p \cdot S}{R} \cdot \frac{1}{\left(T_2 - T_1\right) \cdot \frac{S}{v}} \cdot \left[Ln\left(T_2 - T_1\right) \cdot \frac{S}{v} \cdot x + T_1 \right]_0^{\frac{v}{S}}$$

$$N = \frac{p \cdot v}{R} \cdot \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \left[Ln\left(T_2 - T_1 + T_1\right) \right] - Ln\ T_1 = \frac{p \cdot v}{R} \cdot \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot Ln\left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Ahora sustituimos los valores que nos dan en el enunciado.

$$N = \frac{1600 \cdot \frac{1{,}013}{760 \cdot 10^5 \cdot 10^{-5}}}{8{,}31 \cdot \left(369{,}15 - 285{,}15\right)} \cdot Ln \frac{369{,}15}{185{,}15} = 7{,}888 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$N \cdot N_A = 7{,}888 \cdot 10^{-4} \cdot 6{,}123 \cdot 10^{23} = \boxed{4{,}83 \cdot 10^{20} \text{ moléculas}}$$

4-19 La ecuación de estado de un líquido puro no volátil es : $v = K \cdot e^{t\cdot(a+b\cdot t)+c/p^3}$ donde K, a, b y c son constantes conocidas: V(m^3) t(ºC); p(atm).

1.-) Obtener los coeficientes térmicos α , β , K_T.

2.-) Se construye un termómetro decígrado con dicho líquido, en un vidrio cuyo coeficiente de dilatación isobárica es α'=2.b.t. La varilla es cilíndrica y se gradúa poniendo 0ºC en el punto de hielo (0 ºC) y 10 en el punto de vapor (100 ºC). Calcular la constante del termómetro (relación entre el volumen de división), para a=9,531.10^{-4} ºC^{-1} .

Solución:

1)

$$v = K \cdot e^{t\cdot(a+b\cdot t)+c/p^3}$$

Tomamos logaritmos para derivar con mayor facilidad:

$$\ln\ v = \ln K + t\cdot(a + b\cdot t) + \frac{c}{p^3} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \left(\frac{\partial \ln\ v}{\partial T}\right)_P = a + 2bt$$

(derivamos respecto la temperatura que como vemos solo afecta a un factor)

El coeficiente de compresibilidad isotermo es $K_T = -\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

(derivamos respecto a la presión)

$$\left(\frac{\partial \ln\ v}{\partial p}\right)_T = \frac{-3cp^2}{p^6} = \frac{-3c}{p^4} \quad \Rightarrow \quad K_T = -\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{3c}{p^4}$$

Y ahora, aprovechando la relación que existe entre los 3 coeficientes térmicos:

$$\beta = \frac{\alpha}{p\cdot K_T} = \frac{(\mathbf{a} + \mathbf{2bt})\cdot \mathbf{p}^3}{\mathbf{3c}}$$

2)

$$\left.\begin{array}{l} \alpha = a + bt \\ \alpha' = 2bt \end{array}\right\} \quad v = v_0 \cdot e^{\int_0^t \alpha\cdot dt}$$

El volumen ocupado por el líquido a 100 ºC es V_0 + 10v , siendo v el volumen de cada división. Por consiguiente:

$$v_0 + 10v = v_0 \exp\left[\int_0^{100} (\alpha - \alpha') \cdot dt\right] \quad \Rightarrow \quad \frac{v_0}{v} = K = \text{cte del termómetro}$$

$$K = \frac{10}{\exp\left[\int_0^{100} (\alpha - \alpha') \cdot dt\right] - 1} = \frac{10}{e^{\int_0^{100} a \cdot dt} - 1} = \frac{10}{e^{a \cdot 100} - 1} = 100$$

CAPÍTULO V

Ecuaciones térmicas y el factor de compresibilidad.

5.1.- Calcular mediante la ecuación de Van der Waals la presión necesaria para mantener 1 g de NH_3 en un volumen de 500 cm^3 a 0 ºC. Para el NH_3 las condiciones críticas son: P_c=111,5 atm; T_c=132,4 °C; ρ_c = 0,235 g/cm^3.

Solución:

Utilizando la ecuación reducida, el volumen reducido será:

$$V_R = \frac{V}{V_c} = V\rho_c = 117{,}5$$

Y la temperatura reducida:

$$T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{273{,}2}{405{,}6} = 0{,}6735$$

Con lo que:

$$p_R = \frac{\frac{8}{3}T_R}{V_R - \frac{1}{3}} - \frac{3}{V_R^{\,2}} = \frac{8 \cdot 0{,}6735}{3 \cdot 117{,}5 - 1} - \frac{3}{117{,}5^2} = 0{,}01511$$

Y por tanto la presión pedida será:

$$p = p_R\, p_c = 0{,}01511 \cdot 111{,}5 \Rightarrow \boxed{p = 1{,}68\, atm}$$

5.2.- En un volumen de V = 5 l a θ = 27 ºC, hay n = 3 moles de anhídrido carbónico, CO_2. ¿Cuál es la presión según la ecuación de Van der Waals? Para el CO_2 se tiene: a = 3.61 · 10^6 atm·cm^6/mol^2; b = 42,8 cm^3/mol; R = 0,08206 atm·l/mol·K.

Solución:

De la ecuación de Van der Waals se tiene:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Como esta expresión es para un mol sustituiremos en ella:

$$V = \frac{5000}{3}\ \text{cm}^3; \quad T = 300\ \text{K}; \quad R = 82{,}06\ \text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$$

y los valores dados de a y b, obteniendo así:

$$p = \frac{82{,}06 \cdot 300}{\frac{5000}{3} - 42{,}8} - \frac{3{,}61 \cdot 10^6}{\frac{5000^2}{3^2}} = \frac{8206 \cdot 9}{5000 - 128{,}4} - \frac{361 \cdot 9}{25} \Rightarrow \boxed{p = 13{,}86\ atm}$$

5.3.- Un cierto volumen de anhídrido carbónico es el doble del volumen crítico. Calcular:

1) La presión que a la temperatura critica corresponde a este, volumen.
2) La presión a 0 ºC del mismo volumen.
3) La presión a T_c del volumen doble.
4) La presión a 0 ºC del volumen doble. El CO_2 obedece a la ecuación de Van der Waals: Condiciones críticas del CO_2: p_c = 73,0 atm; T_c=31,1 ºC = 304,3 K.

Solución:

Utilizando la ecuación reducida de van der Waals, se tiene:

$$p_R = \frac{8T_R}{3V_R - 1} - \frac{3}{V_R^{\,2}}$$

Y por tanto

1)

$$p_R^{'} = \frac{8}{6-1} - \frac{3}{4} = \frac{17}{20}; \quad P = \frac{17}{20} 73{,}0 \Rightarrow \boxed{P = 62{,}05\,\text{atm}}$$

2)

$$p_R^{''} = \frac{8 \cdot \frac{273{,}2}{304{,}3}}{6-1} - \frac{3}{4} = \frac{7{,}181}{5} - \frac{3}{4} = \frac{13{,}724}{20}$$

$$p^{''} = \frac{13{,}724}{20} 73{,}0 \Rightarrow \boxed{p'' = 50{,}09\,\text{atm}}$$

3)

$$p_R^{'''} = \frac{8}{12-1} - \frac{3}{6} = \frac{95}{176}$$

$$\boxed{p''' = 39{,}40\,\text{atm}}$$

4)

$$p_R^{IV} = \frac{8 \cdot \frac{273{,}2}{304{,}3}}{12-1} - \frac{3}{6} = \frac{7{,}181}{11} - \frac{3}{6} = \frac{81{,}896}{176}$$

$$p^{IV} = \frac{81{,}896}{176} 73 \Rightarrow \boxed{p^{IV} = 33{,}97\,\text{atm}}$$

5.4.- Partiendo de la ecuación de Van der Waals y considerando las constantes a y b como infinitésimos de primer orden, obtener una expresión del producto: pV/RT, según las potencias de T, despreciando a partir de los términos de tercer orden y considerando que el volumen, en los términos correctivos, puede ponerse: V= RT/p.

Solución:

De la ecuación de Van der Waals, tenemos:

$$pV = RT + bp - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

Y como:

$$-\frac{a}{V} = -\frac{ap}{pV} = -\frac{ap}{RT + bp - \frac{ap}{RT}} = -\frac{ap}{RT\left(1 + \frac{bp}{RT} - \frac{ap}{R^2T^2}\right)} \cong -\frac{ap}{RT}\left(1 - \frac{bp}{RT} + \frac{ap}{R^2T^2}\right)$$

y:

$$\frac{ab}{V^2} \cong \frac{abp^2}{R^2T^2}$$

se tiene:

$$pV = 1 + \frac{b}{RT}p - \frac{a}{R^2T^2}p + \frac{2ab}{R^3T^3}p^3 - \frac{a^2}{R^4T^4}p^3$$

ó bien:

$$\boxed{\frac{pV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{p}{RT} + \left(2b - \frac{a}{RT}\right)\frac{ap^3}{R^3T^3}}$$

5.5.- El butano contenido en un depósito de volumen V_0 = 2500 litros, a 20 °C y a 2 atmósferas, se envasa en un recipiente de V_1 = 26 litros. ¿Qué cantidad de líquido hay a la misma temperatura? ¿Cuál es la presión?
A 20 ºC los volúmenes específicos del butano, son: v' = 1,715 litros/kilo; v'' = 189,0 litros/kilo.
1) Considérese el vapor como gas perfecto.
2) Obedeciendo a la ecuación de van der Waals: a=1,432 atm·litro^2/mol^2; b=0,121 litro/mol.

Solución:

1) El número de moles es:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \cdot 2500}{0{,}082 \cdot 293} = 208{,}0 \text{ moles}$$

Y como la masa molecular es: M = 58; la masa es:

m = 208·58 = 12060 gr = 12.06 kg

A esta masa corresponde un volumen saturado de vapor:

12,06·189 = 2280 litros

Y una presión

$$p_s = \frac{208 \cdot 0{,}082 \cdot 293}{12{,}06 \cdot 189} = \boxed{2{,}193 \text{ atm}}$$

que será también la tensión saturante, y por tanto la presión en el recipiente.

En el recipiente, siendo V' y V'' los volúmenes de las fases líquida y vapor, y m' y m'' las masas correspondientes:

$$V = V^{'} + V^{''} \qquad m = m^{'} + m^{''} = \frac{V^{'}}{v^{'}} + \frac{V^{''}}{v^{''}}$$

de donde:

$$V^{'} = \frac{\left(mv^{'} - V\right)v}{v^{''} - v} = \frac{\left(12{,}06 \cdot 189 - 26\right)1{,}715}{189 - 1{,}715} \Rightarrow \boxed{V' = 20{,}638 \text{ litros}}$$

2) Análogamente, el número de moles se puede sacar de la ecuación:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)\left(V - nb\right) = nRT$$

por aproximaciones sucesivas poniendo primero:

$$n_1 = \frac{pV}{RT + bp} = \frac{2 \cdot 2500}{0{,}082 \cdot 293 + 0{,}121 \cdot 2} = 205{,}9$$

Y luego:

$$n = \frac{n_1 RT}{V - n_1 b} - \frac{a n_1^2}{V^2}, \text{etc.}$$

que da: n = 206,9 moles.

Entonces: m = 206,9·58 = l2010 gr = 12,01 kg y el volumen saturado de esta masa es: 12,01·189 = 2270 litros; y la tensión saturante:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{206{,}9 \cdot 0{,}082 \cdot 293}{2280 - 206{,}9 \cdot 0{,}121} - \frac{1{,}432 \cdot 206{,}9^2}{2280^2} = \boxed{2194\,\text{atm}}$$

y

$$V' = \frac{(12{,}01 \cdot 189 - 26)1{,}715}{189 - 1{,}715} \Rightarrow \boxed{V' = 20{,}547\,\text{litros}}$$

5.6.- Calcular los coeficientes de dilatación y compresibilidad de un gas a partir de la ecuación de van der Waals.

Como: $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Solución:

Y la ecuación de van der Waals es:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

tenemos:

$$\left[-\frac{2a}{V^3}(V-b) + p + \frac{a}{V^2}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

y

$$a = \frac{1}{V}\frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{RV^2}{pV^3 - aV + 2ab}$$

Análogamente como

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left[1 - \frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right](V-b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$$

y:

$$\boxed{\chi = \frac{(V-b)V^2}{pV^3 - aV + 2ab}}$$

5.7.- Hallar la expresión de la entropía (S) en un gas que obedezca a la ecuación de Van der Waals, partiendo de la ecuación diferencial: $dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$

.

Solución:

Como:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

Y en este caso:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V-b}$$

se tiene:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}$$

de donde, si C_v se supone constante

$$\boxed{S = C_v \ln T + R \ln(V-b) + S_0}$$

siendo S_0, una constante.

5.8.- Ochenta y cinco gramos de amoniaco se expansionan isoterma y reversiblemente a 527 ºC duplicando su volumen a partir del inicial V_1=300 litros. Calcular el trabajo.
El gas se supone que obedece a la ecuación de van der Waals y las constantes para el amoniaco son: a=4,05 atm·litro^2/mol^2; b=0,0364 litros/mol; R=0,08206 atm·litro/mol·K.

Solución:

El trabajo de la expansión isotérmica es:

$$\tau = \int_1^2 \left(\frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Este sería el trabajo de un mol, y como 85 gramos son:

n = 85/17 = 5 moles de amoniaco

el trabajo será: 5·τ, donde:

$$V = \frac{300}{5} = 60 \text{ litros}$$

luego:

$$\tau = 0{,}08206 \cdot 800 \ln \frac{120 - 0{,}0364}{60 - 0{,}0364} + 4{,}05\left(\frac{1}{60} - \frac{1}{120} \right) =$$
$$= 0{,}08206 \cdot 800 \ln \frac{119{,}9636}{59{,}9636} + 4{,}05 \frac{1}{120} = 45{,}523 + 0{,}034 =$$
$$= 45{,}557 \text{ atm} \cdot \text{litro} = 40{,}73 \text{ Kpm}$$

Y el trabajo pedido: $\boxed{\tau = 2353{,}65 \; Kpm}$

5.9.- Demostrar que cuando la temperatura no es muy baja y la presión no muy alta, la diferencia de los calores molares de los gases puede expresarse por la fórmula:

$$C_p - C_v = R + \frac{2ap}{RT^2}$$

a partir de la ecuación de van der Waals. Calcular esta diferencia para el cloro Cl_2, a p=2 atm y T=0 ºC. Siendo: a=5,34 atm·l²/mol²; R=0,08206 atm·l/mol·K.

Solución:

1) En la ecuación de van der Waals tenemos sucesivamente

$$pV - bp + \frac{aV}{V^2} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$pV = RT - \frac{a}{V} + bp + \frac{ab}{V^2} = RT + bp + \frac{a}{V}\left(\frac{b}{V} - 1\right)$$

En las condiciones propuestas puede despreciarse $\frac{b}{V}$ frente a la unidad y:

$$pV \cong RT + bp - \frac{a}{V}$$

Suponiendo ahora que en el término correctivo pueda ponerse el valor de V deducido de: pV = RT, se tiene:

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$$

Teniendo en cuenta la fórmula de Brigmann:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

como de la ecuación anterior:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}\left(1 + \frac{ap}{R^2T^2}\right) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T} + \frac{ap^2}{R^2T^3}$$

se tiene:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}\right)\left(\frac{p}{T} + \frac{ap^2}{R^2T^3}\right) \Rightarrow \boxed{C_p - C_V = R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2p^2}{R^3T^4}}$$

y despreciando el último término se tiene la fórmula propuesta.

2) Para el cloro:

$$C_p - C_V = R + \frac{2ap}{RT^2} = 0{,}08206 + \frac{2 \cdot 5{,}34 \cdot 2}{0{,}08206 \cdot 273{,}16^2} = 0{,}08206 + 0{,}00349 =$$

$$= 0{,}08555 \, \text{atm} \cdot \text{litro/mol} \cdot \text{K}$$

$$\boxed{C_p - C_V = 2{,}07 \, \text{cal/mol} \cdot \text{K}}$$

5.10.- En un litro hay un gramo de amoniaco. ¿Qué calor hay que comunicar para alcanzar la temperatura de 500 K a V=cte, si la temperatura inicial es de 27 ºC? A=4,05 atm·l²/mol²; R=0,08206 atm·l/mol·K; b=0,0364 l/mol; C_p=8,04+7·10⁻³·T+ 5,1·10⁻⁶·T² cal/mol·K.

Solución:

Como:

$$Q = \int C_V\, dT$$

hay que calcular la capacidad calorífica C_V. Ahora bien, según el problema 5.9:

$$C_p - C_V = R\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right)$$

para un mol.

Como la masa molar del NH_3 es 17, el volumen del mol. serán: 17 litros, puesto que en 1 litro hay 1 gramo, volumen que es constante, y por tanto:

$$Q = \int C_v dT = \int_{300}^{500}\left(8{,}04 - 1{,}99 + 7\cdot 10^{-3}T + 5{,}1\cdot 10^{-6}T^2 - \frac{2a}{V}\frac{1}{T}\right)dT =$$

$$= 6{,}05\cdot 200 + 7\cdot 10^{-3}\,\frac{500^2 - 300^2}{2} + 5{,}1\cdot 10^{-6}\,\frac{500^3 - 300^3}{3} - \frac{2\cdot 4{,}05}{17}24{,}228\ln\frac{500}{300}\ \text{cal/mol} =$$

$$= 1210 + 260 + 166{,}6 - 5{,}9 = 1930{,}7\ \text{cal/mol}$$

pues: 1 atm·litro = 24,228 calorías.

Y, por tanto, para un gramo:

$$Q = \frac{1930{,}7}{17} \Rightarrow \boxed{Q = 113{,}6\ \text{cal}}$$

5.11.- Demostrar que para un gas que obedezca a la ecuación de Van der Waals:

$$C_p - C_V = \frac{R^2 T}{RT - \frac{2a}{V^2}(V-b)^2}$$

Solución:

Como:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Y en este caso:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V-b}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)}$$

se tiene

$$C_p - C_V = T\frac{R}{(V-b)} \cdot \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2}(V-b)}$$

$$\boxed{C_p - C_V = \frac{R^3 T}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}}$$

5.12.- Suponiendo un gas real que obedezca a la ecuación de van der Waals, hallar la ecuación de la curva de inversión del efecto Joule-Kelvin en coordenadas de Amagat y demostrar que es imposible alcanzar esta curva si la presión excede de 9 veces la presión crítica.
Calcular para el CO_2 la temperatura de inversión, suponiendo una cantidad de 100 gramos en un volumen constante de 1 litro: a = $3{,}61\cdot10^6$ atm·cm^6/mol; b = 0.04275 litros/mol; R = 0,082 atm·litro/°C mol.

Solución:

Utilicemos la ecuación reducida de van der Waals;

$$\left(p+\frac{3}{V^2}\right)(3V-1)=8T$$

Calculemos:

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V$$

Derivando:

$$\left[-\frac{6}{V^3}(3V-1)+3\left(p+\frac{3}{V^2}\right)\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 8$$

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{8T}{-\frac{6}{V^3}(3V-1)+3\left(p+\frac{3}{V^2}\right)} = \frac{\left(p+\frac{3}{V^2}\right)(3V-1)}{-\frac{6}{V^3}(3V-1)+3\left(p+\frac{3}{V^2}\right)}$$

y

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = \frac{-p+\frac{18}{V}-\frac{9}{V^2}}{-\frac{6}{V^3}(3V-1)+3\left(p+\frac{3}{V^2}\right)}$$

El denominador vale: $8\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ y siempre es mayor que cero, puesto que V aumenta con T.
Por lo tanto, como la expresión del efecto Joule es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

el signo de $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ será el de la expresión: $-p+\frac{18}{V}-\frac{9}{V^2}$

$$\text{Si}: \ dp<0, \text{expansión, será } dT<0, \text{enfriamiento, si } \frac{18}{V}>p+\frac{9}{V^2}$$

$$\text{Si}: \ dp<0, \text{expansión, será } dT>0, \text{calentamiento, si } \frac{18}{V}<p+\frac{9}{V^2}$$

La inversión será para:

$$\frac{18}{V}=p+\frac{9}{V^2}; \qquad p=\frac{9}{V}\left(2-\frac{1}{V}\right) \qquad [1]$$

En coordenadas de Amagat $p=x, \ V=\frac{y}{x}$, tendremos:

$$x=\frac{9x}{y}\left(2-\frac{x}{y}\right)$$

o sea:

$$y=9\left(2-\frac{x}{y}\right); \quad y^2=9(2y-x)$$

$$y^2-18y+9x=0; \quad y=9\pm\sqrt{81-9x}$$

ecuación de una parábola de vértice en y=pV=9; (x=p=9) y como p es presión reducida, o sea p/p_c, queda demostrada la primera parte.
La temperatura de inversión T_i para un valor del volumen reducido V se obtiene eliminando p entre la ecuación [1] y la de van der Waals reducida.

$$\left[\frac{9}{V}\left(2-\frac{1}{V}\right)+\frac{3}{V^2}\right](3V-1)=8T_i=\frac{6}{V^2}-\frac{36}{V}+54$$

$$T_i=\frac{3}{4V^2}-\frac{18}{4V}+\frac{3\cdot 9}{4}=\frac{3}{4}\frac{1}{V^2}-\frac{2\cdot 3}{V}+9=\frac{3}{4}\left(3-\frac{1}{V}\right)^2$$

Aplicación numérica.

El peso molecular del CO_2 es 44, luego en 100 gramos hay $\frac{100}{44}=\frac{25}{11}$ moles que ocupan un volumen de un litro. Un mol ocupará $\frac{11}{25}$ litros =0,44 litros.
El volumen crítico es:

$$V_c=3b=3\cdot 0{,}04275=0{,}12825 \text{ litros/mol}$$

El volumen reducido:

$$V_r = \frac{V}{V_c} = \frac{0,44}{0,12825} = 3,43$$

de modo que:

$$T_i = \frac{3}{4}\left(3 - \frac{1}{V_r}\right)^2 = \frac{3}{4}\left(3 - \frac{1}{3,43}\right)^2 = 5,502$$

será la temperatura reducida de inversión, y como la crítica es:

$$T_c = \frac{8a}{27R \cdot b} = \frac{8 \cdot 3,61}{27 \cdot 82 \cdot 4,275 \cdot 10^{-6}} = 305,13\,\mathrm{K}$$

La temperatura de inversión será:

$$T_i = 5,502 \cdot 305,13 = \boxed{1679\,\mathrm{K}}$$

5.13.- Demostrar que a presiones bajas la ecuación de van der Waals puede adoptar la forma siguiente:

pV = RT(1- Bp)

y expresar B, en función de la temperatura y presión críticas.

Solución:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT;$$

$$pV=RT-\frac{a}{V}+pb+\frac{ab}{V^2}=RT-\frac{ap}{RT}+pb$$

Siendo

$$B=\frac{1}{RT}\left(\frac{a}{RT}-b\right);$$

queda:

$$pV=RT(1-B_p)$$

$$V_c=3b; \qquad p_c=\frac{a}{27b^2}; \qquad T_c=\frac{8}{27}\frac{a}{Rb}; \qquad a=3V_c^2\,p_c;$$

$$b=\frac{V_c}{3}; \qquad R=\frac{8}{3}\frac{V_c\,p_c}{T_c}; \qquad b=\frac{RT_c}{8p_c};$$

Sustituyendo

$$B=\frac{27T_c^2}{64p_cT^2}-\frac{T_c}{8p_cT}=\frac{1}{8}\frac{T_c}{Tp_c}\left(\frac{27}{8}\frac{T_c}{T}-1\right)$$

con lo que la ecuación aproximada resulta ser:

$$\boxed{pV=RT\left[1+\frac{1}{8}\frac{pT_c}{p_cT}\left(1-\frac{27}{8}\frac{T_c}{T}\right)\right]}$$

de forma parecida a la de Berthelot, que es:

$$pV=RT\left[1+\frac{9}{128}\frac{pT_c}{p_cT}\left(1-b\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

5.14.- Suponiendo que el anhídrido carbónico obedezca a la ecuación simplificada van der Waals:

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$$

donde: a=3,61 atm·l²/mol; b=0,04275 l/mol; R=0,082 atm·l/mol·K.
Calcular el efecto Joule para θ = 0 °C; C_p = 8,80 cal/mol·K.

Solución:

Como la fórmula del efecto Joule es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

Y en este caso:

$$V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

se tiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

y por tanto:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

0 sea

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2 \cdot 3{,}61}{0{,}08206 \cdot 273} - 0{,}04275}{8{,}80} \text{ litros} \cdot \text{K/cal}$$

y como: 1 cal/litro = $\frac{0{,}08206}{1{,}986}$ atm $= 0{,}04132$ atm, se tiene:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0{,}768 \text{ K/atm}}$$

5.15.- Calcular el efecto Joule en el oxígeno para T=-100 ºC =173 K, suponiendo que este gas obedezca a la ecuación de van der Waals simplificada: $pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$ siendo a=1,360 atm·l²/mol²; b=0,03187 l/mol; R = 0,08206 atm·l/mol·K; C_p=6,148+3,102·10^{-3}·T-0,923·10^{-6}·T^2 cal/ K·mol.

Solución:

De la ecuación:

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R + \frac{a}{RT^2}p$$

se tiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

y:

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} = V - b + \frac{2a}{RT}$$

y por tanto la fórmula del efecto Joule:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

queda:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

Y sustituyendo valores numéricos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2 \cdot 1{,}360}{0{,}08206 \cdot 173} - 0{,}03187}{6{,}148 + 3{,}102 \cdot 10^{-3} \cdot 173 - 0{,}923 \cdot 10^{-6} \cdot 173^2} =$$

$$= \frac{0{,}19160 - 0{,}03187}{6{,}148 + 0{,}53665 - 0{,}02762} = \frac{0{,}15973}{6{,}408} = 0{,}0240 \text{ K} \cdot \text{litro/cal}$$

Y como:

$$1 \text{ cal/litro} = \frac{4{,}1833 \cdot 10^7}{10^3} \text{ barias} = \frac{4{,}1833 \cdot 10^4}{76 \cdot 13{,}6 \cdot 980} \text{ atm}$$

se tiene:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0{,}581\,\text{K/atm}}$$

5.16.- La ecuación de estado de Dieterici es:

$$p(V-b)e^{\frac{a}{VRT}} = RT$$

Hallar la forma reducida de esta ecuación.

Solución:

Derivemos una y dos veces respecto del volumen a temperatura constante

$$p'(V-b)e^{\frac{a}{VRT}} + pe^{\frac{a}{VRT}} - p(V-b)e^{\frac{a}{VRT}}\frac{a}{VRT} = 0 \qquad [1]$$

$$p''(V-b)e^{\frac{a}{VRT}} + p' \cdot e^{\frac{a}{VRT}} - p' \cdot (V-b)e^{\frac{a}{VRT}}\frac{a}{V^2RT} + p' \cdot e^{\frac{a}{VRT}} -$$
$$- pe^{\frac{a}{VRT}}\frac{a}{V^2RT} - p'(V-b)e^{\frac{a}{VRT}}\frac{a}{V^2RT} - pe^{\frac{a}{VRT}}\frac{a}{V^2RT} +$$
$$+ p(V-b)e^{\frac{a}{VRT}}\frac{a^2}{V^4R^2T^2} + p(V-b)e^{\frac{a}{VRT}}\frac{2a}{V^3RT} = 0$$

y como en el punto crítico la isoterma tiene un punto de inflexión: p' = 0 y p"= 0; y por tanto se tiene de [1]:

$$1-(V_c-b)\frac{a}{V_c^2RT_c} = 0; \quad 1-\frac{2b}{V_c} = 0; \quad V_c = 2b$$

$$T_c = \frac{a}{4bR}; \quad p_c = \frac{a}{4e^2b^2}$$

o bien

$$b = \frac{V_c}{2}; \quad a = e^2p_cV_c^2; \quad R = \frac{e^2p_cV_c}{2T_c}$$

y sustituyendo estos valores en la ecuación,

$$p\left(V-\frac{V_c}{2}\right)e^{\frac{2V_cT_c}{VT}} = \frac{e^2p_cTV_c}{2T_c}$$

o bien:

$$\frac{p}{p_c}\left(\frac{V}{V_c}-\frac{1}{2}\right)e^{\left(\frac{V_cT_c}{VT}-1\right)^2} = \frac{1}{2}\frac{T}{T_c}$$

y poniendo:

$$p_r = \frac{p}{p_c}; \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$\boxed{p_r\left(V_r-\frac{1}{2}\right)e^{2\left(\frac{1}{V_rT_r}\right)-1} = \frac{T_r}{2}}$$

5.17.- Suponiendo que el anhídrido sulfuroso obedezca a la ecuación de Berthelot:

$$\left(p+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT$$

donde: a=0,710atm·l^2·K/g^2.
Calcular la Ley de variación del calor específico c_v respecto de la densidad, para transformaciones reversibles, en condiciones normales.

Solución:

Se trata de calcular: $\left(\frac{\partial C_v}{\partial \rho}\right)_T$ y υ, es el volumen específico:

$$\upsilon\rho=1; \quad \frac{\partial \rho}{\partial \upsilon}=-\rho^2$$

y:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial \rho}\right)_T=\left(\frac{\partial C_v}{\partial \upsilon}\right)_T\frac{\partial \upsilon}{\partial \rho}=-\frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial C_v}{\partial \upsilon}\right)_T$$

Calculando $\left(\frac{\partial C_v}{\partial \upsilon}\right)_T$ tendremos el problema resuelto.

Para ello sabemos que en una transformación elemental:

$$dQ=c_v dT+R\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

y si es reversible

$$dS=c_v\frac{dT}{T}+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

y como S es función de estado:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_v}{T}\right)_T=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T=\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

o bien:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

Calculemos pues $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ a partir de la ecuación de estado.

Como de ella:

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{TV^2}$$

tenemos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2}$$
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{2a}{T^3 V^2} = -\frac{2a\rho^2}{T^3}$$

y con esto

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = -\frac{T}{\rho^2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{2a}{T^2} =$$
$$= \frac{2 \cdot 0{,}710}{273{,}16^2}\,\text{atm} \cdot \text{litro/g}^{2 \cdot \text{K}} = \frac{2 \cdot 1{,}986 \cdot 0{,}710 \cdot 10^3}{0{,}08206 \cdot 273{,}16^2}\,\text{cal} \cdot \text{cm}^3 / g^2 \cdot K$$
$$\boxed{\left(\frac{\partial C_v}{\partial \rho}\right)_T = 0{,}461\,\frac{\text{cal/g} \cdot \text{K}}{\text{g/cm}^3}}$$

5.18.- En la ecuación de Clausius, calcular los valores de las constantes: a, b, R, en función de las constantes críticas: p_c, V_c, T_c y hallar la forma reducida de la ecuación.

Solución:

La ecuación es:

$$\left(p+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT$$

y en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0$$

luego

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\frac{2a}{TV^3}\right](V-b)+p+\frac{a}{TV^2}=0$$

$$p_c=\frac{a}{T_cV_c^2}-\frac{2a}{T_cV_c^2}+\frac{2ab}{T_cV_c^3}=0 \qquad [1]$$

$$\left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T+\frac{6a}{TV^4}\right](V-b)+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\frac{2a}{TV^3}+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\frac{2a}{TV^3}=0$$

$$\frac{6a}{T_cV_c^4}(V_c-b)-\frac{4a}{T_cV_c^3}=0$$

o bien:

$$\frac{3}{V_c}(V_c-b)-2=0; \quad \text{y} \quad \mathrm{b}=\frac{\mathrm{V_c}}{3}$$

sustituyendo este valor en la [1]

$$R_c-\frac{a}{T_cV_c^2}+\frac{2a}{3T_cV_c^2}=0; \qquad p_c=\frac{a}{3T_cV_c^2}; \qquad a=3p_cT_cV_c^2$$

y llevando los valores de a y b a la ecuación de Clausius:

$$R=\frac{1}{T_c}\left(p_c+\frac{3p_cT_cV_c^2}{T_cV_c^2}\right)\left(V_c-\frac{V_c}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{p_cV_c}{T_c}$$

Si ahora sustituimos los valores de a, b y R en la ecuación se tiene:

$$\left(p+\frac{3p_cT_cV_c^2}{TV^2}\right)\left(V-\frac{V_c}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{p_cV_c}{T_c}T$$

o bien:

$$\left(\frac{p}{p_c}+3\frac{T_c}{T}\frac{V_c^2}{V}\right)\left(\frac{V}{V_c}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{T}{T_c}$$

y poniendo:

$$\frac{p}{p_c}=p_r;\quad \frac{V}{V_c}=V_r;\quad \frac{T}{T_c}=T_r$$

se tiene:

$$\boxed{\left(p_r+\frac{3}{T_r V_r^2}\right)\left(V_r-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_r}$$

que es la ecuación buscada.

5.19.- Demostrar que cuando los errores relativos en las medidas de la presión y del volumen de un gas, no son inferiores a 10^{-6}, la ecuación de Clausius:

$$\left(p+\frac{1}{TV^2}\right)(V-b)=RT$$

para un mol de amoniaco, donde: a = 4,05 atm·litro^2·K/mol^2; b =0 ,0364 litros/mol, para p ≅ 1 atm y T ≅ 300 K, puede escribirse:

$$pV+\frac{a}{TV}-bp=RT$$

Solución:

La ecuación puede escribirse así:

$$pV\left(1+\frac{a}{pTV^2}\right)\left(1-\frac{b}{V}\right)=RT$$

en donde se ve que los términos correctivos son:

$$\frac{a}{pTV^2} \qquad \text{y} \qquad \frac{b}{V}$$

Poniendo en ambos, puesto que son pequeños: $V=\dfrac{RT}{p}$ y calculándolos, se tiene

$$\frac{a}{pTV^2}\cong\frac{ap}{R^2T^3}=\frac{4{,}05}{0{,}082^2\cdot 300}=0{,}9\cdot 10^{-4}$$

Su producto es: 1,3·I0^{-7}, luego puede despreciarse, y por tanto, la ecuación queda:

$$pV\left(1+\frac{a}{pTV^2}-\frac{b}{V}\right)=RT$$

o bien:

$$\boxed{pV+\frac{a}{TV}-bp=RT}$$

5.20.- Suponiendo válida para un cierto gas la ecuación reducida de Clausius:

$$pV + \frac{a}{TV} - bp = RT$$

Calcular el coeficiente de dilatación α, en función de los de un gas perfecto α_0, , despreciando los términos de tercer orden en α_0 ,

Solución:

Como:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ; \qquad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ; \qquad \chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

se tiene

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V; \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta p; \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\chi V$$

con lo que de la ecuación dada:

$$pV\alpha - \frac{a}{T^3 V} - \frac{a\alpha}{TV} = R; \qquad \text{y} \qquad \alpha = \frac{R + \dfrac{a}{T^2 V}}{pV - \dfrac{a}{TV}}$$

y como: $\alpha_0 = \dfrac{1}{T}$

$$\alpha = \frac{R + a\alpha_0^2}{RT + bp - \dfrac{2a\alpha_0}{V}} = \alpha_0 \frac{1 + \dfrac{a}{RV}\alpha_0^2}{1 - \dfrac{2a}{RV}\alpha_0^2 + \dfrac{bp}{R}\alpha_0}$$

$$\boxed{\alpha \cong \alpha_0\left(1 - \frac{bp}{R}\alpha_0 + \frac{3a}{RV}\alpha_0^2\right)}$$

5.21.- Utilizando la ecuación reducida de Clausius:

$$pV + \frac{a}{TV} - bp = RT$$

y limitándose al primer orden, tomando en los términos correctivos V=RTp demostrar que, para T = constante:

$$\frac{pV - p^{'}V^{'}}{pV} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha_0}\left(\frac{p^{'}}{p} - 1\right)$$

correspondiendo el subíndice 0, al gas perfecto.

Solución:

Como de la ecuación:

$$pV = RT - \frac{a}{VT} + bp = RT - \frac{ap}{RT^2} + bp$$

$$pV - p^{'}V^{'} = \left(b - \frac{a}{RT^2}\right)\left(p - p^{'}\right)$$

y como del problema 5.20:

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 1 - \frac{bp}{RT} + \frac{3a}{RT^2V}; \quad \frac{\beta}{\beta_0} = \frac{\beta^{'}}{\alpha_0} = 1 + \frac{2a}{RT^2V}$$

$$\frac{\alpha - \beta}{\alpha_0} = \frac{a}{RT^2V} - \frac{bp}{RT} = \frac{a}{RT^2V} - \frac{b}{V}$$

y de la expresión [1]

$$\frac{pV - p^{'}V^{'}}{pV} = \frac{b - \dfrac{a}{RT^2}}{V}\,\frac{p - p^{'}}{p} =$$

$$= \left(\frac{b}{V} - \frac{a}{RT^2V}\right)\left(1 - \frac{p^{'}}{p}\right)$$

$$\boxed{\frac{pV - p^{'}V^{'}}{pV} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha_0}\left(\frac{p^{'}}{p} - 1\right)}$$

5.22.- Calcular los coeficientes de dilatación y compresibilidad a partir de las ecuaciones de Berthelot:

$$\left(p+\frac{a}{TV^2}(V-b)=RT\right)$$

y de Clausius:

$$\left(p+\frac{a}{T(V-\beta)^2}\right)(V-b)=RT$$

Solución:

Teniendo en cuenta que:

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

y

$$\chi=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

se obtiene para la ecuación de Berthelot:

$$\alpha=\frac{RT^2+a(V-b)}{T(pTV^3-aV+2ab)}$$

Y

$$\chi=-\frac{TV^2(V-b)}{aV-2ab-pTV^3}$$

y para la de Clausius:

$$\boxed{\alpha=\frac{(V-b)\left[RT^2(V-\beta)^2+V-b\right]}{TV\left[(V-\beta)\left[pT(V-\beta)^2+a\right]-2a(V-b)\right]}}$$

$$\boxed{\chi=-\frac{T(V-b)(V-\beta)^3}{V\left[2a(V-b)-(V-\beta)\left(pT(V-\beta)^2+a\right)\right]}}$$

5.23.- Un recipiente contiene amoniaco a 100 °C. Su densidad es: ρ=3,331 g/l. Calcular su presión en atmósferas.

1) Con la ecuación de van der Waals, donde para el amoníaco a = 4.05 atm·l^2/mol^2, b=0,0364 l/mol y R=0,08206 atm·l/mol·K.

2) Con la ecuación de Beattie-Bridgman

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2}(V+B) - \frac{A}{V^2}$$

donde

$$A = A_0\left(1-\frac{a}{V}\right) \qquad B = B_0\left(1-\frac{b}{V}\right) \qquad \varepsilon = \frac{c}{VT^3}$$

y para el amoniaco: A_0=2,3930 atm·l^2/mol^2; a=0,17031 l/mol; B_0=0,03415 l/mol; b=0,19112 l/mol; c = 4,7687·10^6 l·K^3/mol.

3) Calcular las diferencias que se obtienen con ambas ecuaciones respecto de considerar el amoniaco como gas perfecto.

Solución:

1)

Como el volumen específico es: $v = \frac{1}{3,331}$ litros/g el volumen molar será:

y de la ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{0,08206 \cdot 373,16}{5,1036 - 0,0364} + \frac{4,05}{5,1036^2} = 6,0431 + 0,1555 \Rightarrow \boxed{p = 6,199 \text{ atm}}$$

2)

$$A = A_0\left(1-\frac{a}{V}\right) = 2,3930\left(1-\frac{0,17031}{5,1036}\right) = 2,3930 \cdot 0,9666 = 2,3131 \text{ atm} \cdot \text{litro}^2/\text{mol}^2$$

$$B = B_0\left(1-\frac{b}{V}\right) = 0,03415\left(1-\frac{0,19112}{5,1036}\right) = 0,03415 \cdot 0,9626 = 5,930 - 0,089 = 5,811 \text{ atm}$$

y por tanto:

$$p = \frac{0,08206 \cdot 373,16 \cdot 0,9820 \cdot 5,1365}{5,1036^2} - \frac{2,3131}{5,1036^2} = 5,930 - 0089 \Rightarrow \boxed{p = 5,841 \text{ atm}}$$

3)

Como la ecuación de los gases da:

$$p = \frac{R\rho T}{M} = \frac{0,08206 \cdot 3,331 \cdot 373,16}{17} = 6,000 \text{ atm}$$

las diferencias son: $\boxed{0,199\ atm \ \text{y} \ -0,159\ atm}$

5.24.- A 200 °C la densidad del agua líquida es: ρ' = 861,3 g/l y la del vapor saturante: ρ''=0,8598 g/l. Se tiene un recipiente a esta temperatura de volumen V=20 l que contiene solamente agua.

1) Si los volúmenes del líquido y vapor son iguales. ¿Cuáles son las masas del líquido y del vapor?
2) Si las masas del líquido y vapor son iguales, ¿cuáles son los volúmenes respectivos y cuál la masa total del agua ?

Solución:
1)

$$V' = V'' = \frac{V}{2} = 10 \text{ litros}$$

$$\left.\begin{aligned} m' &= V'\rho' = 10 \cdot 861{,}3 = 8613 \text{ g} \\ m'' &= V''\rho'' = 10 \cdot 0{,}8598 = 8{,}6 \text{ g} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \boxed{m = 8621{,}6 \text{ g}}$$

2)

$$m' = m''; \quad V'\rho' = V''\rho''; \quad V' + V'' = V$$

$$V'' = \frac{V\rho'}{\rho' + \rho''} = \frac{20 \cdot 861{,}3}{862{,}2} = 19{,}98 \text{ litros}$$

$$V' = \frac{V\rho''}{\rho' + \rho''} = \frac{20 \cdot 0{,}8598}{862{,}2} = 0{,}02 \text{ litros}$$

$$m'' = V'' = \rho'' = 19{,}98 \cdot 0{,}8598 = 17{,}18 \text{ gramos}$$

$$m = 2 \cdot 17{,}18$$

$$\boxed{m = 34{,}36 \text{ g}}$$

5.25.- Se quiere construir un juego de tubos de Natterer. Los tubos, de sección constante, tienen 25 cm de altura y se han de llenar de anhídrido carbónico a 10°C. Se desea que, calentando a 21,1 ºC, en el primer tubo, todo el anhídrido carbónico pase a vapor y en el tercero a líquido. En el segundo la superficie libre de separación de líquido y vapor se ha de desvanecer a la temperatura crítica. La densidad critica del CO_2 es: ρ_c = 0,46 g/cm^3, los volúmenes específicos del líquido y vapor son a 21,1 ºC: v' = 1,319 cm^3/g, y v''=5,019 cm^3/g y a 10 °C: v'=1,166 cm^3/g y v'' = 7,523 cm^3/g. ¿Qué alturas han de tener a 10 °C las columnas de liquido en los tubos?

Solución:

Si s es la sección de los tubos el volumen será: V = 25·s cm^3. y por tanto la masa del gas que ha de contener será:

$m_2 = 25 \cdot s \cdot 0{,}46$ g; y como $m_2^{'} + m_2^{''} = m_2$; $V = V_2^{'} + V_2^{''}$

Si l = 25; 25·0,46 = $\dfrac{l_2^{'}}{1{,}166} + \dfrac{l_2^{''}}{7{,}523}$; $25 = l_2^{'} + l_2^{''}$

de donde $l_2^{'} = 11{,}28$ cm, longitud de la columna de líquido. Análogamente, para el primer tubo:

$$m_1 = \frac{25 \cdot s}{5{,}019} = s\left[\frac{l_1^{'}}{1{,}166} + \frac{l_1^{''}}{7{,}523}\right]$$

$$l = l_1^{'} + l_1^{''} = 25\,\text{cm} \qquad \text{de donde} \qquad \boxed{l_1^{'} = 2{,}29\ \text{cm}}$$

y para el tercero:

$$m_2 = \frac{25 \cdot s}{1{,}319} = s\left[\frac{l_3^{'}}{1{,}166} + \frac{l_3^{''}}{7{,}523}\right]$$

$$l = l_3^{'} + l_3^{''} = 25\,\text{cm} \qquad \text{de donde} \qquad \boxed{l_3^{'} = 21{,}57\ \text{cm}}$$

5.26.- Hallar la presión y temperatura centígrada a que deben estar el oxígeno y el nitrógeno para que se encuentren en estados correspondientes con el vapor de agua cuando éste se encuentra a p = 6 atm y θ = 250 °C.
Tómese: To=273 K=(PC.
Constantes críticas: Del oxígeno p_c =47,7 atm. θ_c = -119 °C. Del nitrógeno p_c = 33,5 atm. θ_c = - 147 ºC. Del vapor, p_c =217,7 atm. θ_c = 347 ºC.

Solución:

La presión y temperatura reducidas del vapor de agua son:

$$p_r = \frac{6}{217,7} = 0,02756; \qquad T_r = \frac{523}{647} = 0,80835$$

Luego para el oxígeno:

$$p = p_r p_c = 0,02756 \cdot 49,7 \Rightarrow \boxed{p = 1,37 \text{ atm}}$$
$$T = T_r T_c = 0,80835 \cdot 154 = 124,5 \text{ K} \Rightarrow \boxed{T = -148,5\,^{\circ}\text{C}}$$

Y para el nitrógeno:

$$p = p_r p_c = 0,02756 \cdot 49,7 \Rightarrow \boxed{p = 1,37 \text{ atm}}$$
$$T = T_r T_c = 0,080835 \cdot 126 = 101,9 \text{ K} \Rightarrow \boxed{T = -171\,^{\circ}\text{C}}$$

5.27.- Calcular el volumen ocupado por un kmol de amoníaco a t=173 °C y p=173 atm, empleando los factores de compresibilidad.
Datos críticos: p_c = 111,5 atm; t_c = 132,4 °C.

Solución:

Calcularemos el término Z y de la fórmula: pV=ZRT, despejaremos V. Para ello calcularemos la presión y temperatura reducidas y determinaremos Z gráficamente.

$$p_r = \frac{173}{111,5} = 1,55$$

$$T_r = \frac{273,2 + 173}{273,2 + 132,4} = \frac{446,2}{405,6} = 1,10; \qquad Z = 0,49$$

y por tanto:

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0,49 \cdot 0,08206 \cdot 446,2}{173} = 0,10371 \, \text{litros/mol} = \boxed{103,71 \, \text{litros/Kmol}}$$

5.28.- Sesenta gramos de isopentano C_5H_{12} se calientan a volumen constante V'=2 l desde t_1=234 °C hasta t_2=510 °C. Calcular, haciendo uso de los factores de compresibilidad el incremento de la presión.
Datos críticos: p_c=32,8 atm; T_c=187,8 ºC.

Solución:

De pV=ZRT, $Z=\frac{pV}{RT}=\frac{p_cV}{RT}p_r$ y como $k=\frac{p_cV}{RT}$ es en este caso una, constante para cada temperatura, la ecuación: $Z=kp_r$, representa en el diagrama Z, p_r, una recta que pasa por el origen. Otro punto de ella se obtiene poniendo p_r = 1, pues para él,

$$Z=k=\frac{p_cV}{RT}$$

En este caso operamos con:

$$n=\frac{m}{M}=\frac{60}{72}=\frac{5}{6}\,\text{mol}$$

luego el volumen molar es:

$$V=\frac{V'}{n}=\frac{6}{5}2=2{,}4\,\text{litros}$$

La primera temperatura es T_1 = 507,2 K y:

$$k_1=\frac{2{,}4\cdot 32{,}8}{0{,}08206\cdot 507{,}2}=1{,}89$$

y la recta definida por (0, 0) y (1; 1,89) corta a la isoterma de:

$$T_{r,1}=\frac{507{,}2}{461{,}0}=1{,}10$$

en $p_{r,1}$ = 0,48, lo que corresponde a una presión:

$$p_1=0{,}48\cdot 32{,}8=15{,}7\,\text{atm}$$

Análogamente para la otra temperatura:

$$T_2=783{,}2\,\text{K}: \qquad k_2=\frac{2{,}4\cdot 32{,}8}{0{,}08206\cdot 783{,}2}=1{,}22$$

y la recta definida por el origen y el punto (1; 1.22) corta a la isoterma de:

$$T_{r,2}=\frac{783{,}2}{461{,}0}=1{,}7 \qquad \text{en} \qquad p_{r,2}=0{,}78$$

lo que corresponde a una presión: $p_2 = 0{,}78 \cdot 32{,}8 = 25{,}6$ atm., y por tanto

$$\boxed{\Delta p = p_2 - p_1 = 9{,}9 \text{ atm}}$$

Con la ecuación de los gases ideales se hubiera obtenido $\Delta p' = 9{,}4$ atm con un error del 5 %.

5.29.- A la presión constante de 43,8 atm, se calientan 13,2 g de anhídrido carbónico desde 0 °C hasta 100 °C. Calcular, haciendo uso de los factores de compresibilidad, el trabajo realizado por el gas en kgm.
Datos críticos: p_c=73.0 atm; T_c = - 31,1 ºC.

Solución:

La cantidad de gas, 13,2 g, equivale a 0,3 moles. Calcularemos primero el trabajo correspondiente a un mol y luego multiplicaremos por 0,3.
Como: pV=ZRT, si llamamos T_1, V_1, Z_1, la temperatura, volumen y factor de compresibilidad iniciales y T_2, V_2, Z_2 los valores finales de las mismas magnitudes, V_1 y V_2 pueden calcularse, pues como las temperaturas reducidas correspondientes son:

$$T_{r,2} = \frac{373{,}2}{304{,}3} = 1{,}23; \qquad T_{r,1} = \frac{273{,}2}{304{,}3} = 0{,}90$$

entrando en el diagrama (fig. 5.5) con:

$$p_r = \frac{43{,}8}{73{,}0} = 0{,}6$$

se lee en él: Z_2 = 0,89 y Z_1 = 0,57, y con esto:

$$V_1 = \frac{Z_1 R T_1}{p} = \frac{0{,}57 \cdot 0{,}08206 \cdot 273{,}2}{43{,}8} = 0{,}2917 \text{ litros}$$
$$V_2 = \frac{Z_2 R T_2}{p} = \frac{0{,}89 \cdot 0{,}08206 \cdot 373{,}2}{43{,}8} = 0{,}6223 \text{ litros}$$

y con esto el trabajo de un mol es:

$$\tau = p(V_2 - V_1) = 43{,}8(0{,}6223 - 0{,}2917) = 43{,}8 \cdot 0{,}3306 = 14{,}4 \text{ atm/litro} = 149{,}5 \text{ kpm}$$

Y el pedido: $0{,}3 \cdot 149{,}5 = \boxed{44{,}8\, kpm}$

5.30.- Una pompa de agua jabonosa se hincha soplando lentamente, según un proceso que se supone reversible y adiabático, hasta duplicar su radio. Si la temperatura inicial es de 17 °C = 290 K, calcular la nueva temperatura.
El espesor de la pompa se supone constante, y vale e = 10^{-4} mm. La derivada de la tensión superficial respecto de la temperatura es:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -10^{-1}\ \text{din/cm}\cdot\text{K}$$

Solución:

El trabajo de las fuerzas exteriores contra la tensión superficial es:

$$d\tau = -\sigma dA = -2\cdot 8\pi\ r\sigma\ dr$$

pues hay dos superficies, así que el primer principio da:

$$dQ = TdS = dU - 16\pi\ r\sigma\ dr$$

Y

$$dU = TdS + 16\pi\ r\sigma\ dr$$

Y como U, es función de estado:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_s = 16\pi\ r\left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_r = 16\pi\ r\frac{d\sigma}{dT}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_r$$

Cuando la pompa se calienta conservando constante su radio, absorbe un calor:

$$T(dS)_r = 4\pi\ r^2\rho ce(dT)_r$$

de donde:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_r = \frac{T}{4\pi\ r^2\rho ce} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_s = \frac{4T}{re\rho c}\frac{d\sigma}{dT}$$

de modo que

$$(\Delta T)_s = \frac{4T}{e\rho\ c}\frac{d\sigma}{dT}\int_r^{2r}\frac{dr}{r} = \frac{4T}{e\rho\ c}\frac{d\sigma}{dT}\ln 2 = \frac{-4\cdot 290\cdot 10^{-1}}{10^{-5}\cdot 4{,}18\cdot 10^{7}}0{,}693 = \boxed{-0{,}19\ ^{\circ}\text{C}}$$

5.31.- Demostrar, a partir de los principios fundamentales de Termodinámica, las fórmulas:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\lambda}{T} \; [1] \quad \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT} \; [2] \quad \sigma = u - Ts \; [3]$$

siendo u y s la energía interna y la entropía correspondientes a la unidad de área.

Solución:

Si suponemos un líquido en el que tiene lugar una transformación y hacemos la hipótesis de que es incompresible, el primer principio de Termodinámica:

$$dQ = dU + d\,\tau$$

puesto que: $d\tau = -\sigma da$, podrá expresarse por:

$$dQ = dU - \sigma\; da$$

Hallemos ahora las expresiones de la energía interna y entropía. Tomando la temperatura T y la superficie a_n como variables independientes:

$$dQ = C_a dT + \lambda da$$

donde:

$$\lambda = \left(\frac{dQ}{da}\right)_T$$

Con esto tenemos:

$$\boxed{\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + T\frac{d\sigma}{dT} = u - Ts}$$

que es la [3].

5.32.- Para determinar la temperatura crítica de un cierto líquido se realiza el siguiente experimento: introduciendo un tubo capilar en una cubeta conteniendo el liquido, se observa que asciende: h_1 = 3,25 cm, cuando la temperatura es de t_1 = 15,2 ºC y h_2 = 2,75 cm a t_2 = 47,8 ºC. Las densidades del líquido a estas dos temperaturas son: ρ_1 = 1,25 y p_2 = 1.11 g/cm^3.

Solución:

Aplicando la ecuación de Eötvos: $\sigma = \gamma\,(T_0 - T)$, donde:

$$\gamma = \frac{2{,}12}{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}} = 2{,}12\left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{2}{3}}$$

resulta:

$$\sigma = 2{,}12\left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{2}{3}}(T_0 - T)$$

que habrá que aplicar a cada temperatura.

De acuerdo con la ecuación que da el ascenso de un líquido por un tubo capilar, tenemos:

$$\sigma_1 = \frac{h\ \rho_1 gr}{2}, \qquad \sigma_2 = \frac{h_2\rho_2 gr}{2}$$

y por tanto:

$$\frac{h_1\rho_1 gr}{2} = 2{,}12\left(\frac{\rho_1}{M}\right)^{\frac{2}{3}}(T_0 - T_1)$$

$$\frac{h_2\rho_2 gr}{2} = 2{,}12\left(\frac{\rho_2}{M}\right)^{\frac{2}{3}}(T_0 - T_2)$$

Donde los índices 1 y 2, se refieren a las temperaturas 15,2 y 47,8 ºC. Dividiendo ambas expresiones:

$$\frac{h_1\rho_1}{h_2\rho_2} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2}$$

0 sea:

$$\frac{h_1}{h_2}\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2}$$

con lo que despejando de aquí T_0

$$T_0 = \frac{T_2 h_1 \rho_1^{\frac{1}{3}} - T_1 h_2 p_2^{\frac{1}{3}}}{h_1 \rho_1^{\frac{1}{3}} - h_2 \rho_2^{\frac{1}{3}}}$$

y sustituyendo valores:

$$T_0 = \frac{47{,}8 \cdot 3{,}25 \cdot 1{,}25^{\frac{1}{3}} - 15{,}2 \cdot 2{,}75 \cdot 1{,}11^{\frac{1}{3}}}{3{,}25 \cdot 1{,}25^{\frac{1}{3}} - 2{,}75 \cdot 1{,}11^{\frac{1}{3}}} = \frac{167{,}34 - 43{,}30}{3{,}501 - 2{,}849} = \frac{124{,}04}{0{,}652} = 190{,}2^{\text{o}}\ \text{C}$$

5.33.- Calcular en milímetros de mercurio, la diferencia entre la presión de vapor de agua a 20 ºC en equilibrio con gotas de una micra de radio y con agua limitada por una superficie plana. Tensión superficial del agua a 20 °C: σ = 72,75 din/cm. Volumen específico del agua a 20 ºC: 1,003 litros/kg. Volumen específico del vapor a 20 ºC: 58400 litros/kg. El vapor se considera gas perfecto.

Solución:

De la fórmula:

$$\Delta p'' = \frac{2M\sigma\, v'}{rRT}\, p'' = \frac{2\sigma}{r}\frac{v'}{v''}$$

tenemos, sustituyendo valores:

$$\Delta p'' = \frac{2\cdot 72{,}75}{10^{-4}}\frac{1{,}003}{58400}\, barias = 25\, barias = \boxed{0{,}02\ mm\ de\ mercurio}$$

5.34.- Si p'' es la presión de vapor de un líquido en equilibrio con gotas del mismo de radio r, y p_0'', la presión del mismo vapor en equilibrio con gotas de radio infinito, o sea, con líquido en presencia de vapor seco, se verifica:

$$p'' - p_0'' = \frac{2Mv'\sigma}{rRT} p''$$

si σ es el coeficiente de tensión superficial, M la masa molecular y v' el volumen específico del líquido. Llamando v'' al volumen específico del vapor, demostrar a partir de esta expresión la ecuación de Poynting:

$$v' dp' = v'' dp''$$

siendo p' la presión del líquido y suponiendo qué el vapor se comporta como gas perfecto.

Solución:

Como:

$$v'' = \frac{RT}{Mp''}; \quad p'' - p_0'' = \frac{2M\sigma}{rRT} v' p'' = \frac{2\sigma}{r} \frac{v'}{v''}$$

Supongamos que r, aumenta en dr, entonces de la anterior se deduce:

$$dp'' = -\frac{2\sigma}{r^2} \frac{v'}{v''}$$

Por otra parte la presión del líquido en el interior de la gota es:

$$p' = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{y por tanto} \quad dp' = -\frac{2\sigma}{r^2}$$

y de ésta y la anterior

$$\boxed{\Delta p'' = \frac{2M\sigma\, v'}{rRT} p''}$$

5.35.- S i el vapor de un líquido se considera gas perfecto y p'' es la presión del vapor en equilibrio con el liquido, Δp'', lo que aumenta esta presión, cuando el líquido está en forma de gotas de radio r, M la masa molecular, v' el volumen específico del líquido y σ su coeficiente de tensión superficial, demostrar la fórmula:

$$\Delta p'' = \frac{2M\sigma\, v'}{rRT}\, p''$$

Solución:

La demostración se basa en que en todo cielo isotérmico y reversible el trabajo es nulo. Supongamos que tenemos una masa grande de líquido y una gota del mismo de radio r en el seno del vapor y muy cerca de la superficie libre, e imaginemos el cielo formado por las siguientes transformaciones:

1.° Vaporización de una masa elemental de líquido, dm, a la presión p''.
2.° Compresión reversible e isotérmica de este vapor hasta la presión: p''+Δp''.
3.° Condensación del vapor sobre la gota a la presión anterior p''+Δp''.
4.° Incorporación de la masa, dm, a la superficie libre del líquido.

En la transformación 1ª el trabajo es:

$$d\tau = p''\left(v'' - v'\right)dm$$

En la 2ª dado que el vapor se trata como gas perfecto:

$$d\tau_2 = \frac{dm}{M} RT \ln\frac{v_2''}{v_1} = -\frac{dm}{M} RT \ln\frac{p'' + \Delta p''}{p''} \cong -\frac{dm}{M} RT \frac{\Delta p''}{p''}$$

En la 3ª:

$$d\tau_3 = -\left(p'' + \Delta p''\right)\left(v'' + \Delta v'' - v'\right)dm$$

y como:

$$\Delta v'' = -\frac{RT}{M}\frac{\Delta p''}{\left(p''\right)^2}$$

$$d\tau_3 = \left[-p''\left(v'' - v'\right) + v'\Delta p''\right]dm$$

y siendo el término. v'Δp'' dm despreciable:

$$d\tau_3 = -\, d\tau_1$$

Al condensarse el vapor sobre la gota, ésta experimenta un incremento de su radio dr, tal que:

$$dm = \frac{4\pi\, r^2}{v'} dr$$

En la 4ª, el trabajo es únicamente el de la tensión superficial, y siendo a la superficie:

$$a = 4\pi\, r^2$$

$$d\tau_1 = -\sigma\, da = \sigma 8\pi\, rdr = \frac{2\sigma}{r} v' dm$$

y como se ha de verificar;

$$d\tau_1 + d\tau_2 + d\tau_3 + d\tau_4 = 0$$

o bien:

$$-\frac{dm}{M} RT \frac{\Delta p''}{p''} + \frac{2\sigma\, v'}{r} dm = 0$$

tenemos:

$$\boxed{\Delta p'' = \frac{2M\sigma\, v'}{rRT} p''}$$

5.36.- Un gramo de oxígeno está encerrado en el tubo del aparato de Cailletet a –128 ºC y a 34,4 atmósferas en un proceso de licuación. En un cierto instante el volumen del líquido es 0,22 cm^3 y el del vapor 5,77 cm^3: en un tiempo posterior el volumen del líquido es 0.56 cm^3 y el del vapor 3,96 cm^3.
Calcular:
1) Los volúmenes específicos del líquido v' y del vapor saturante v'' y las densidades respectivas a –128 °C.
2) El volumen específico del oxígeno a esta temperatura si se comportara como gas perfecto.
3) El volumen que habría de tener un tubo conteniendo un gramo de oxígeno para que la superficie libre del líquido se desvaneciera al elevar la temperatura a –118,8º C que es la temperatura crítica del oxígeno.
Datos: a –148 ºC los volúmenes molares del oxígeno líquido son V' = 34,3 cm^3/mol y el del vapor saturante: V'' = 592 cm^3/mol.

Solución:

1)
Como la masa total es la suma de las del líquido y del vapor tendremos, siendo ρ' y ρ'' las densidades del líquido y vapor saturados a –128 ºC

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}22\rho' + 5{,}77\rho'' = 1 \\ 0{,}56\rho' + 3{,}96\rho'' = 1 \end{array}\right\} \text{de donde} \quad \rho' = 0{,}767\ \text{g/cm}^3;\ \rho'' = 0{,}144\ \text{g/cm}^3$$

y los volúmenes específicos son

$$\boxed{v' = 1{,}30\ cm^3/g}$$
$$\boxed{v'' = 6{,}94\ cm^3/g}$$

2)
De la ecuación de los gases

$$pv = \frac{RT}{M}; \quad v = \frac{RT}{Mp} = \frac{8{,}3149\cdot 10^7 \cdot 145{,}16}{32\cdot 34{,}4\cdot 76\cdot 13{,}596\cdot 980{,}665} = \boxed{10{,}8\ \text{cm}^3}$$

3)
Como los volúmenes específicos a –148 °C son

$$v_1' = \frac{34{,}3}{32}\ \text{cm}^3/\text{g} \qquad v_1'' = \frac{592}{32}\ \text{cm}^3/\text{g}$$

las densidades son

$$\rho_1' = 0{,}932\ \text{g/cm}^3 \qquad \rho_1'' = 0{,}051\ \text{g/cm}^3$$

y como por la ley del diámetro rectilíneo

$$\frac{\rho' + \rho''}{2} = a\theta + b$$

se tiene

$$\left.\begin{array}{l} -128a + b = 0{,}457 \\ -148a + b = 0{,}491 \end{array}\right\}$$

de donde

$$a = -17 \cdot 10^{-4}$$
$$b = 0{,}2394$$

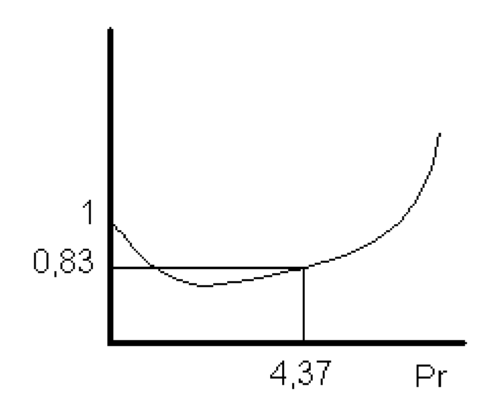
y

$$\rho_c = (118{,}8 \cdot 17 + 2394)10^{-4} = 0{,}44 \text{ g/cm}^3$$

de modo que el volumen del tubo será

$$\boxed{\frac{1}{\rho_c} = 2{,}26 \text{ cm}^3}$$

5.37.- Un recipiente contiene 100 l de CH_4 a 200 atm y 25 ºC. Utilizando el diagrama generalizado del factor de compresibilidad, determinar la presión resultante cuando se hallan extraído 12,2 kg de CH_4, permaneciendo constante la temperatura.
Constantes críticas del CH_4 : P_c = 45,8 atm; T_c = 190,65 K.
Pm CH_4 = 16



Solución :

$$P_1V = N_1Z_1RT$$

$$\left.\begin{aligned} P_{R1} &= \frac{P_1}{Pc} = \frac{200}{45,8} = 4,37 \\ T_{R1} &= \frac{T_1}{Tc} = \frac{298}{190,65} = 1,56 \end{aligned}\right\}$$

$$Z_1 = 0,83$$

$$N_1 = \frac{P1V}{Z1RT} = \frac{(200x1,013)x100}{0,83x8,3x298} = 986,9mol$$

N2 = N1 - En (moles finales = moles iniciales - extraídos)

$$N2 = 986,9 - \frac{12200g}{16g/mol} = 224,4mol$$

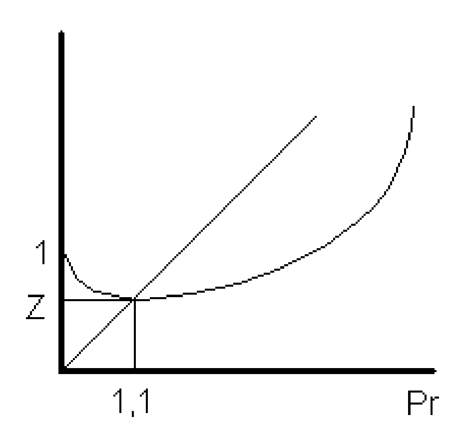
$$P_2V = N_2RTZ_2 \Rightarrow P_{R2}PcV = N_2Z_2RT$$

$$P_{R2}(45,8x1,013x10^5)N/m^2x0,1m^3 = 224,4xZ_2x8,31x298$$

$$Z_2 = 0,83P_{R2}$$

$$T_{R2} = \frac{T}{Tc} = T_{R1}$$

Cortamos la recta con la curva de $T_r = T_{r1}$ y en el eje de P_r leemos P_{r2} = 1,1 bar
$P_2 = P_{r2}$ P_c = 50,38 atm



$$V'_R = \frac{Pc}{RTc} = \frac{\frac{100x10-3}{224,4}\ (45,8x1,013x10^5)}{8,3x190,65} = 1,31$$

$$\left.\begin{array}{l} V'_R = 1,31 \\ T_R = 1,56 \end{array}\right\}$$

Del diagrama, obtenemos que: $\boxed{P_r = 1,1}$

5.38.- Para un cierto fluido, el coeficiente piezométrico β y el coeficiente de compresibilidad isotermo K_T son respectivamente $\beta = (A + BT)P^{-1}$ y $K_T = C$ donde A, B y C son constantes.
Siendo $Z = Z_1$ el factor de compresibilidad en el estado 1(P_1, T_1), Determinar el factor de compresibilidad en el estado 2 (P_2, T_2).

Solución :

Sabemos que el factor de compresibilidad es:

$$Z = \frac{pv}{RT}$$

Tomando logaritmos neperianos para sustituir en las formulas del coeficiente piezométrico y de compresibilidad isotermo :

$$\ln = \ln\frac{pv}{RT} = \ln p + \ln v - \ln R - \ln T$$

De las fórmulas :

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + \frac{1}{T}$$

Así mismo

$$K_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{P}$$

por otra parte

$$d\ln Z = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial p}\right)_T dp = \left(\alpha - \frac{1}{T}\right)dT + \left(\frac{1}{p} - K_T\right)dp$$

$$\alpha = p.\beta.KT = p\frac{A + B.T}{p}C = (A + B.T).C;$$

$$D(LNz) = \left[(A + B.T).C - \frac{1}{T}\right]dT + (\frac{1}{P} - C).dp;$$

$$\ln\frac{Z_2}{Z_1} = \int_{T_1}^{T_2}\left[(A + B.T).C - \frac{1}{T}\right]dT + \int_{p_1}^{p_2}(\frac{1}{p} - c)dp = K(A, B, C, T_1, T_2, p_1, p_2);$$

y por tanto

$$\boxed{Z_2 = Z_1 \cdot e^K}$$

Siendo

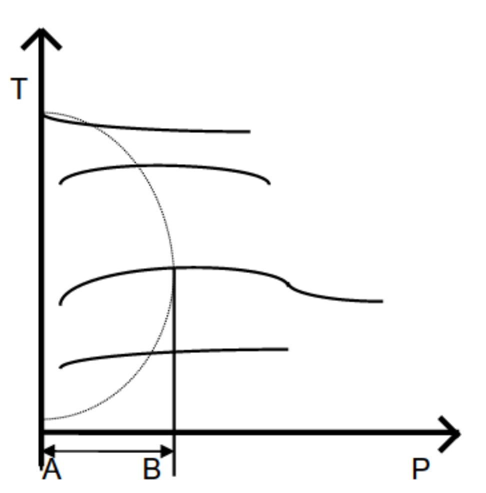
$$K = C\left[(T_2 - T_1)(A + B\frac{T_2 + T_1}{2}) + p_1 - p_2\right] + \ln\frac{T_1 p_2}{T_2 p_1}$$

5.39.- Para presiones no excesivamente elevadas, el coeficiente de JOULE-THOMSON de un gas satisface la ecuación de van der Waals es:

$$\mu(p,T) = \frac{1}{cp}\left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R_2T_2}\right)$$

Donde a y b son constantes características del gas.
Comprobar que, para cada presión, hay efectivamente dos temperaturas de inversión y determinar estas para el gas N2 a la presión de 100 atm siendo las constantes del gas:
a = 1,39 atm.l^2/mol^2 b= 0,0391 l/mol .
Así mismo deducir el coeficiente de Joule Thomson para un gas ideal y señalar si es o no posible el enfriamiento de un gas ideal mediante una laminación.

Solución :



Estamos efectivamente en la región AB. Para cada presión hay dos Temperaturas de inversión, pues μ_{J-T} es una función de 2º grado.

$$\frac{2a}{RT} - \frac{3abp}{R_2T_2} - b = 0$$

Teniendo en cuenta que R = 0,082 atm.l/K.mol , resulta

$$\frac{2x1{,}39}{0{,}082T}\left(\frac{l}{mol}\right) - \frac{3x1{,}39x0{,}0391x100}{0{,}082^2T^2}\left(\frac{l}{mol}\right) - 0{,}0391(l/mol) = 0$$

$$\frac{33{,}902}{T} - \frac{2424{,}85}{T^2} - 0{,}0391 = 0\begin{cases} \boxed{T_1 = 78{,}66\ K} \\ \boxed{T_2 = 788{,}39\ K} \end{cases}$$

Puesto que

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)h$$

Y para un gas ideal h = h(T), resulta evidentemente que:

$$\boxed{\mu_{J-T} = 0}$$

Esto nos pone de manifiesto que no es posible el enfriamiento de un gas ideal mediante laminación.

5.40.- Teniendo en cuenta la relación $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$,determinar el coeficiente de Joule Thomson de un gas cuya ecuación de estado térmica es $p(v-b)=RT$, siendo, b=52 cm^3/mol. Se considera que c_P es aproximadamente constante e igual a (7/2)·R.

Comprobar que dicho gas no se puede enfriar mediante un proceso de laminación, cualquiera que sea el estado en que se encuentre y calcular la temperatura final que alcanzaría cuando se le somete a un proceso de laminación desde el estado 1(p_1=50 bar, T_1=400 K) hasta la presión p_2=5 bar .

Solución :

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}$$

$$v = \frac{RT}{p} + b;;T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)p - v = \frac{TR}{p} - v = -b$$

$$\mu_{J-T} = -\frac{b}{c_p}$$

En una laminación h=cte, luego la variación de temperatura está ligada a la presión, según $dT = -\frac{b}{c_p}dp$

Por tanto, al producirse una caída de presión la temperatura aumenta.

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T} dp = -\frac{b}{c_p}\Delta p = -\frac{52x10^{-6}}{7/2R} 45x10^5 = 8{,}04$$

$$\boxed{T_2 = 408{,}04\ \mathrm{K}}$$

5.41.- Contestar a las siguientes preguntas:

1) Un gas ideal de $c_p = \frac{5}{2}R$, experimenta un proceso de ecuación $p = k \cdot v$ donde k es una cierta constante. Determinar la capacidad térmica especifica del gas para dicho proceso.

2) Comprobar las relaciones siguientes:

1) $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{k_T}{\alpha}$

2) $c_h - c_u = v\frac{c_p}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} + \frac{c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}$

3) Hallar la temperatura y la curva de Boyle para un gas que satisface la ecuación de estado de Berthelot.
Así mismo, comprobar que a la temperatura de Boyle se anula el primer coeficiente del virial.

4) Utilizando el diagrama del factor de compresibilidad, determinar:

1) La presión que existe en un depósito de 400 litros y que contiene 80 kg de $C0_2$ a 75 ºC.

2) La máxima temperatura a que se puede calentar un depósito de 160 l que contiene 7 kg de CH_4 , si la máxima presión que soporta es de 70 bar.

Solución:

1)

$$\partial q - pdv = du = c_v dT$$
$$cdT = pdv + c_v dT$$
$$p = k \cdot v$$
$$pdv = \frac{pdp}{k}$$
$$\frac{c - c_v}{R}(pdv + vkdv) = pdv$$
$$\frac{c - c_v}{R} 2p = p$$
$$pdv + vdp = RdT$$
$$pdv + vkdv = R\,dT$$

$$c = \frac{R}{2} + c_v \Rightarrow \boxed{c = 2R}$$

2)

2.1)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v}{p\beta} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{k_T}{\alpha}}$$

2.2)

$$c_u = \frac{\partial q}{\partial T}\Big]_u \qquad \partial q = du + pdv \qquad \frac{\partial q}{\partial T}\Big]_u = p\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_u = -p\frac{c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}$$

$$c_h = \frac{\partial q}{\partial T}\Big]_h \qquad \partial q = dh - vdp \qquad \frac{\partial q}{\partial T}\Big]_h = -v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = v\frac{c_p}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}$$

Por tanto

$$\boxed{c_h - c_u = v\frac{c_p}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} + p\frac{c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}}$$

3)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \qquad pv = \frac{RT}{1-b/v} - \frac{a}{Tv}$$

La ecuación de Boyle une los puntos de las isotermas de Amagat cuya pendiente es nula

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = \frac{-RT\dfrac{b\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{v^2}}{\left(1-b/v\right)^2} + \frac{a}{Tv^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\frac{RbT}{\left(1-b/v\right)^2} = \frac{a}{T} \qquad T = \left[\frac{a\left(1-b/v\right)^2}{Rb}\right]^{1/2}$$

Temperatura de Boyle

$$\lim_{p\to 0}\frac{\partial(pv)}{\partial p}\Big]_T = 0 \qquad \boxed{T_B = \left(\frac{a}{Rb}\right)^{1/2}}$$

$$z = 1 + Bp + cp^2$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = B + 2cp + \ldots$$

$$\lim_{p\to 0}\frac{\partial z}{\partial p} = B = \lim_{p\to 0}\frac{\partial(pv)}{\partial p}\Big]_T$$

4)

Entremos en el diagrama del factor de compresibilidad con los valores de v'_R y T'_R

4.1)

$$\left.\begin{aligned} v'_R &= \frac{vp_c}{RT_c} = \frac{Vp_c}{mRT_c} = \frac{0{,}4x10^{-3}x72{,}9x1{,}013x10^5}{80\frac{8{,}31}{44}304{,}2} = 0{,}634 \\ T_R &= \frac{T}{T_c} = \frac{233+75}{30412} = 1{,}14 \end{aligned}\right\} \Rightarrow z = 0{,}67$$

$$p = \frac{NzRT}{v} = \frac{1818{,}18x0{,}67x8{,}31x348}{0{,}4} = \boxed{88{,}07\,bar}$$

4.2)

$$\left.\begin{aligned} p_R &= \frac{p}{p_c} = \frac{70}{45{,}8x4013} = 1{,}51 \\ v'_R &= \frac{vpc}{RT_c} = \frac{0{,}365x45{,}8x1{,}013x10^5x10^{-3}}{8{,}31x190{,}7} = 1{,}068 \end{aligned}\right\} \Rightarrow z = 0{,}92$$

$$N = \frac{7000}{16} = 437{,}5mol \;\; ; \;\; v = \frac{160}{437{,}5} = 0{,}365 \;\; \text{l/mcl}$$

$$T = \frac{pv}{NZR} = \frac{70x10^5x0{,}16}{437{,}5x0.92x8{,}314} = \boxed{334{,}69\,K}$$

5.42.- Determinar los coeficientes α, β y K_T de un gas que satisface la ecuación de estado térmica de Van der Waals.
Se comprime gas CO_2 según un proceso cuasi-estático e isócoro desde un estado inicial, en el que la presión es de 74 bar y la temperatura de 313 K, hasta una presión final de 90 bar. Siendo el volumen molar en el estado inicial de 200 cm^3/mol y supuesto que el CO_2 según en esa zona de estados satisface la ecuación de Van der Waals, utilizar los resultados obtenidos en el primer apartado del problema para determinar la temperatura al final del proceso. Representar dicho proceso sobre los diagramas (p-v) y (p-T).
Datos: $R = 8{,}3\ J/mol \cdot K$ $\quad p_c = 73\ bar$
$T_c = 304{,}2\ K$ $\quad$ b (covolumen)= 0,0429 l/mol

Solución:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\cdot(v-b) = R\cdot T \Rightarrow p = \frac{R\cdot T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad K_T = -\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \qquad \beta = \frac{1}{p}\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\boxed{\beta = \frac{R}{p\cdot(v-b)}}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-R\cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = \frac{-R\cdot T\cdot v^3 + 2\cdot a\cdot(v-b)^2}{v^3\cdot(v-b)^2}$$

Tomando el inverso y multiplicando por $-\frac{1}{v}$:

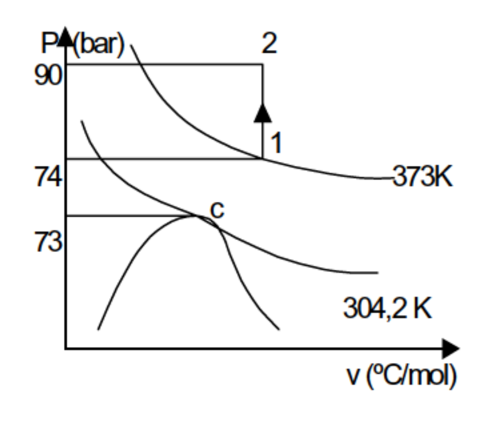
$$-\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{v^2\cdot(v-b)^2}{R\cdot T\cdot v^3 - 2\cdot a\cdot(v-b)^2}$$

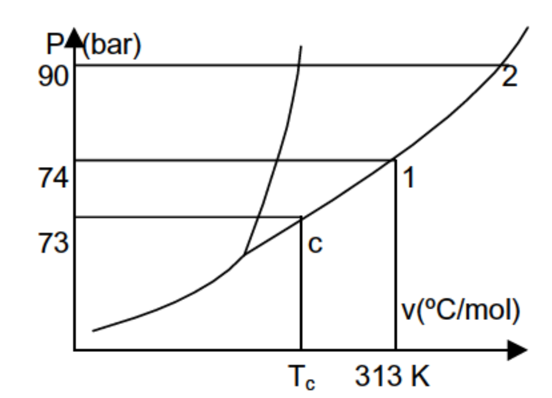
$$\boxed{K_T = -\frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

$$\alpha = p\cdot\beta\cdot K_T = p\cdot\frac{R}{p\cdot(v-b)}\cdot\frac{v^2\cdot(v-b)^2}{R\cdot T\cdot v^3 - 2\cdot a\cdot(v-b)^2}$$

$$\alpha = \frac{R \cdot v^2 \cdot (v-b)}{R \cdot T \cdot v^3 - 2 \cdot a \cdot (v-b)^2}$$

La compresión realizada vendría representada, en (p,v) y (p,T), según:





Vemos que, el CO_2 está efectivamente en la zona de gas (por encima del punto crítico).

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \cdot dv$$

Proceso isócoro: $dv = 0$

$$(dT)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot dp = \frac{1}{p \cdot \beta}$$

y puesto que el proceso es isócoro

$$dp = \frac{v-b}{R} \cdot dp$$

$$\Delta T = \frac{v-b}{R} \cdot \Delta p \Rightarrow \Delta T = \frac{200 \cdot \frac{cm^3}{mol} - \left(0{,}0429 \cdot \frac{l}{mol} \cdot 10^3 \cdot \frac{cm^3}{l}\right)}{8{,}3 \frac{N \cdot m}{mol \cdot K}} \cdot (90-74) \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$$

$$\Delta T = 30{,}28\ \text{K} \Rightarrow T_2 = 343{,}28\ \text{K}$$

5.43.- Una mezcla de gases cuya composición en volumen es : 75% H_2 y 25% de N_2, está a temperatura de 25 ºC, siendo su volumen específico de 9,94 cm^3/g. Experimentalmente se ha encontrado que la presión a la que esta sometida la mezcla es de 400 atm. Estimar el valor que se hubiera obtenido para la presión según los siguientes supuestos:

1) Es una mezcla de gases ideales.
2) Se satisface la ley de Dalton y cada gas verifica la ecuación de Van der Waals.
3) Usando el diagrama del factor de compresibilidad generalizado y admitiendo la ley de Dalton.
4) Idem admitiendo la ley de Amagat.
5) Definiendo una p_c y una T_c para la mezcla (regla de Kay).

	a($atm \cdot l^2/mol^2$	B(l/mol)	P_c(bar)	T_c(K)
H_2	0,24	0,027	13	33,3
N_2	1,39	0,039	33,9	126,2

Solución :

1)

COMPONENTE	Pm_i	r_i %	$pm_i\ r_i$
N_2	28	25	7
H_2	2	75	1,5

$$Pm = \sum (Pmi\ ri) = 8{,}5\ g/mol$$

$$Rm = \frac{R}{Pm} = \frac{8{,}3}{8{,}5}\frac{J/mol.J}{g/mol} = 0{,}97 J/g.k$$

$$P.V = Rm.T; p = \frac{(0{,}97x298)J/gx\frac{1bar}{10^5 N/m^2}}{9{,}94cm^3/gx1m^3/10^6 cm^3} =$$

$$\boxed{P = 290{,}80\ bar}$$

2)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; P = \sum p_i \text{ (Ley de Dalton)}$$

$$P_i = \frac{RT}{v_i - b_i} - \frac{a_i}{v_i^2} = \frac{RTx_i}{v - x_i b_i} - \frac{a_i x_i^2}{v^2}$$

donde

$$v_i = \frac{V}{n_i}; v = \frac{V}{N} = \frac{V}{N_i} x \frac{n_i}{N} = x_i v_i$$

x_i = fracción molar (en gases ideales $x_i = r_i$)

$$P = RT\sum \frac{x_i}{v - x_i b_i} - \sum \frac{a_i x_i^{\ 2}}{v^2}$$

v= 9,94 cm^3/g x 8,5 g/mol

$$P = 8{,}3x298x\left[\frac{0{,}75}{84{,}49x10^{-6} - 0{,}75x0{,}027x10^{-3}} + \frac{0{,}25}{84{,}49x10^{-6} - 0{,}25x0{,}039x10^{-3}}\right]$$
$$-\frac{1}{\left(84{,}49x10^{-6}\right)^2}\left[0{,}024x0{,}75^2 + 0{,}14x0{,}25^2\right]$$

$$\boxed{P = 340\ bar}$$

3)

$$PV = NZ_M RT$$
$$P_1V_1 = N_1Z_1RT$$
$$P_2V_2 = N_2Z_2RT$$
$$Z_M = \sum (x_i z_i)$$

$$H_2 : v'_R = \frac{V_{H_2} xPc}{RxTc} = \frac{84{,}49x10^{-6}x13x10^5}{8{,}3x126{,}2} = 0{,}40$$

$$\left.\begin{aligned} T_R &= \frac{298}{33{,}3} = 8{,}95 \\ v'_R &= 0{,}40 \end{aligned}\right\}\text{Diagrama } Z_{H_2} = 1{,}12$$

$$N_{2:} v'_R = \frac{V_{N_2} xPc}{RxTc} = \frac{84{,}49x10^{-6}x33{,}9x10^5}{8{,}3x126{,}2} = 0{,}27$$

$$\left.\begin{aligned} T_R &= \frac{298}{126{,}2} = 2{,}36 \\ v'_R &= 0{,}27 \end{aligned}\right\}\text{Diagrama } Z_{N_2} = 1{,}3$$

$$Z_M = 0{,}75x1{,}12 + 0{,}25x1{,}3 = 1{,}16$$

$$PxV = Z_M RT \Rightarrow P = \frac{1{,}16x8{,}3x298}{84{,}49x10^{-6}} = 3{,}39x10^7\ N/m^2$$

$$\boxed{P = 339\,bar}$$

4)

$$V = V_1 + V_2$$
$$PV = NZ_M RT$$
$$PV_1 = N_1Z_1RT$$
$$PV_2 = N_2Z_2RT$$
$$N_i = x_i$$

H_2:

$$T_r = \frac{298}{33} = 8{,}95$$

$$v_1 = 9{,}94 \cdot 8{,}5 \frac{100}{75} = 112{,}6 \,\mathrm{cm^3/mol}$$

$$v'_{r1} = 112{,}6 \frac{13 \cdot 10^{-3}}{0{,}082 \cdot 33{,}3} = 0{,}53$$

con estos valores de T_{r1} y v'_{r1}, en el diagrama de Z generalizado, se obtiene:

$$Z_1 = 1{,}3 \text{ (aprox.)}$$

N_2:

$$T_{r2} = \frac{298}{126{,}2} = 2{,}36$$

$$v_2 = 9{,}94 \cdot 8{,}5 \frac{100}{25} = 337{,}96 \,\mathrm{cm^3/mol}$$

$$v'_{r2} = 337{,}96 \frac{33{,}9 \cdot 10^{-3}}{0{,}082 \cdot 126{,}2} = 1{,}107$$

con estos valores de T_{r2} y v'_{r2}, en el diagrama de Z generalizado, se obtiene:

$$Z_2 = 1{,}2 \text{ (aprox.)}$$

$$P \cdot 9{,}94\left(cm^3/g\right) \cdot 8{,}5\left(g/mol\right) \cdot 10^{-3}\left(l/cm^3\right) = \left(0{,}75 \cdot Z_1 + 0{,}25 \cdot Z_2\right) \cdot R \cdot T$$

de donde se obtiene aproximadamente :

$$\boxed{P = 367{,}3\, atm}$$

5)

$$P'c = X_{H_2} xPc(_{H_2}) + X_{N_2} xPc_{(N_2)} = 0{,}754x13 + 0{,}25x33{,}9 = 18{,}22 bar$$

$$T'c = X_{H_2} xTc(_{H_2}) + X_{N_2} xTc_{(N_2)}$$

$$v'_R = \frac{VxP'c}{RxT'c} = \frac{84{,}49x10^{-6} x18{,}22}{8{,}3x56{,}52} = 0{,}33$$

$$\left.\begin{array}{l} T_R = \dfrac{T}{T'c} = \dfrac{298}{56{,}52} = 5{,}27 \\ v'_R = 0{,}33 \end{array}\right\} Diagrama: Z = 1{,}4$$

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{1{,}4x8{,}3x298}{84{,}49x10^{-6}} = 4{,}098x10^7 \, N/m^2$$

$$\boxed{P = 409{,}8 \, bar}$$

5.44.- Un cierto volumen de CO_2 es el doble del volumen crítico.
Calcular:
1) Presión que a la temperatura crítica corresponde a este volumen.
2) Presión a 0 ºC del mismo volumen.
3) Presión a la temperatura crítica del volumen doble del considerado anteriormente.
4) Presión a 0 ºC de ese volumen doble.
El CO_2 cumple la ecuación de van der Waals, siendo sus condiciones críticas: p_c =73 atm, T_c = 31,1 ºC

Solución:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)x(v-b)=RT \Rightarrow p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2} \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^c=-\frac{RT_C}{(v_c-b)^2}+\frac{2a}{v_c^{\,3}}=0 \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^c=\frac{RT_c}{(v_c-b)^3}-\frac{3a}{v_c^{\,4}}=0 \qquad (3)$$

de (1),(2) y (3)

$$\begin{cases} v_c=3b \\ p_c=\dfrac{a}{27b^2} \\ T_c=\dfrac{8a}{27Rb} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} b=\dfrac{v_c}{3} \\ R=\dfrac{8p_cv_c}{3T_c} \\ a=3p_cv_c^{\,2} \end{cases}$$

Las variables en forma reducida son:

$$p_R=\frac{p}{p_{c,,}};\quad v_R=\frac{v}{v_c};\quad T_R=\frac{T}{T_C}$$

Introduciendo estas variables en la ecuación (1) resulta:

$$\left(p_cp_R+\frac{3p_cv_c^{\,2}}{v_R^{\,2}v_c^{\,2}}\right)\cdot\left(v_R-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{p_cv_c}{T_c}T_cT_R$$

$$\left(P_R+\frac{3}{V_R^{\,2}}\right)\cdot\left(V_R-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_R$$

1)

$$T_R=\frac{T}{T_c}=\frac{T_c}{T_c}=1\ ;\ v_R=\frac{v}{v_c}=\frac{2v_c}{v_c}=2$$

$$p_R=\frac{8T_R}{3v_R-1}-\frac{3}{v_R^{\,2}}=\frac{8\cdot 1}{3\cdot 2-1}-\frac{3}{2^2}=0{,}85$$

$$p=p_R\cdot p_c=0{,}85\cdot 73=\boxed{62{,}05\,atm}$$

2)

$$T'_R = \frac{T'}{T_c} = \frac{273}{304{,}1} = 0{,}897$$

$$p'_R = \frac{8 \cdot 0{,}897}{3 \cdot 2 - 1} - \frac{3}{2^2} = 0{,}68$$

$$p' = p'_R \cdot p_c = 0{,}68 \cdot 73 = \boxed{50{,}1\,atm}$$

3)

$$v'_R = \frac{v'_c}{v_c} = \frac{4v_c}{v_c} = 4$$

$$p''_R = \frac{8 \cdot 1}{3 \cdot 4 - 1} - \frac{3}{4^2} = 0{,}54$$

$$p'' = p''_R \cdot p_c = 0{,}54 \cdot 73 = \boxed{39{,}4\,atm}$$

4)

$$p'''_R = \frac{8 \cdot 0{,}897}{3(4-1)} - \frac{3}{4^2} = 0.46$$

$$p''' = p'''_R \cdot p_c = 0{,}46 \cdot 73 = \boxed{33{,}9\,atm}$$

5.45.- Un gas tiene la ecuación de estado $\left(p+\frac{a}{(v-a)^2}\right)(v-b)=RT$ en la que a y b son constantes.

1) Comprobar si este gas tiene punto crítico para b>a>0, obteniendo p_c, v_c, T_c en función de a y b.
2) Si es así, obtener la ecuación de estado en forma reducida, suponiendo para mayor simplificación b=2a

Solución:

1)

$$\left(p+\frac{a}{(v-a)^2}\right)(v-b)=RT$$

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{(v-a)^2} \qquad -\frac{RT_c}{(v_c-b)^2}+\frac{2a}{(v_c-a)^3}=0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=\frac{-RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{(v-a)^3} \; \Big\} \quad \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3}-\frac{6a}{(v_c-a)^4}=0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=\frac{2RT}{(v-b)^3}-\frac{6a}{(v-a)^4} \quad (3)$$

v_c, T_c y p_c, tienen significado físico siempre que sean positivos

$$\frac{(1)}{(2)} \rightarrow v_c = 3b-2a \quad (4)$$

$$v_c \rightarrow (1) \rightarrow T_c=\frac{8a}{27R(b-a)} \quad (5)$$

$$v_c y T_c \rightarrow (3) \rightarrow p_c = \frac{a}{27(b-a)^2} \quad (6)$$

Este gas, que cumple la ecuación de estado del enunciado, tendrá punto critico siempre que b>a>0, según se deduce de las fórmulas (4), (5), y (6).

2) b=2a

$$v_c=6a-2a=4a \rightarrow a=\frac{v_c}{4}$$

De (5) se deduce

$$T_c=\frac{{}^{v_c}\!/_{4}x8}{27R\left({}^{v_c}\!/_{2}-{}^{v_c}\!/_{4}\right)} \rightarrow R=\frac{8}{27T_c}$$

Sustituyendo en (6)

$$p_c=\frac{{}^{v_c}\!/_{4}}{27(b-a)^2} \rightarrow b=\frac{2}{27p_c}$$

Llevemos a, b y R a la ecuación (3) y obtendremos la ecuación de estado en forma reducida. El resultado final es

$$\left[p_R + \frac{27}{(4v_R - 1)2}\right][2v_R - 1] = 8T_R$$

5.46.- Una masa de 3 kg de CO_2 se encuentra en el interior de un deposito de paredes rígidas de capacidad 13,6 l, inicialmente en un estado de equilibrio a la presión de 74 bar y temperatura de 313 K. Mediante aportación de calor, se hace pasar dicho gas a una presión final de 90 bar. Supuesto que el CO_2 en esa zona de estados satisface la ecuación de van der Waals determinar:

1) Las constantes a y b características del CO_2, sabiendo que P_c=73 bar, T_c= 304,2 K y R = 8,31 J/(Kmol).
2) Los coeficientes térmicos α, β y K_T en el estado final.
3) La temperatura en el estado final.
4) Representar los estados inicial y final en los diagramas PV y PT.

Solución:

1) Satisface la ecuación de van der Waals:

$$(p+\frac{a}{v^2})(v-b)=RT$$

La isoterma crítica se caracteriza porque en el punto critico presenta una pendiente nula y un cambio de curvatura. Esto supone un par de ecuaciones independientes, que junto con la ecuación de estado, constituyen un sistema de tres ecuaciones que permite obtener el valor de las constantes a, b y R en función de P_c, V_c y T_c o a la inversa.

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=-\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=-\frac{2RT}{(v-b)^3}+\frac{6a}{v^4}$$

$$\left.\begin{array}{l}(P_c+\frac{a}{v^3{}_c})(v_c-b)=RT_c\\ -\frac{RT_c}{(v_c-b)2}+\frac{2a}{v_c{}^3}=0\\ \frac{2RT_c}{(v_c-b)3}+\frac{6a}{v_c{}^4}=0\end{array}\right\}$$

operando:

$$b=\frac{V_c}{3};\;\; a=3P_cV_c{}^2;\;\; R=\frac{8}{3}\frac{P_cV_c}{T_c}$$

o bien expresando a y b en función de P_c,T_c y R resulta:

$$b=\frac{RT_c}{8P_c};\;\; a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c{}^2}{P_c}$$

Sustituyendo los valores del punto crítico del enunciado, se tiene :

$$b = \frac{8{,}31 J/(K \cdot mol) \cdot 304{,}2K}{8 \cdot 73 \cdot 10^5 N/m^2} \Rightarrow \boxed{b = 4{,}328 \cdot 10^{-5}\ m^3/mol}$$

$$a = \frac{27}{64}\frac{8{,}31^2 \cdot 304{,}2^2}{73 \cdot 10^5}\frac{J^2}{mol^2}\frac{m^2}{N} \Rightarrow \boxed{a = 0{,}369\ N/m^2 (\frac{m^3}{mol})^2}$$

2) Coeficientes térmicos

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow \beta = \frac{R}{p(v-b)}$$

Igualmente

$$K_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = \frac{-RTv^3 + 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)^2}$$

$$K_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

como

$$P \cdot \beta = \frac{\alpha}{K_T} \Rightarrow \alpha = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv3 - 2a(v-b)^2}$$

El volumen especifico en el estado inicial es

$$v = \frac{13{,}61 \cdot 10^{-3} m^3/l \cdot 44g/mol}{300g} = 200 \cdot 10^{-6} m^3/mol$$

Sustituyendo en las expresiones obtenidas para los coeficientes térmicos, resulta

$$\beta = \frac{8{,}31}{74 \cdot 10^5(200 \cdot 10^{-6} - 4{,}33 \cdot 10^{-5})} \Rightarrow$$

$$\boxed{\beta = 7{,}16 \cdot 10^{-3}\ K^{-1}}$$

$$\alpha = \frac{8{,}31(20010^{-6})^2(200 \cdot 10^{-6} - 4{,}33 \cdot 10^{-5})}{8{,}31 \cdot 313(200 \cdot 10^{-6})^3 - 2 \cdot 0{,}369(200 \cdot 10^{-6} - 4{,}33 \cdot 10^{-5})^2} \Rightarrow$$

$$\boxed{\alpha = 1{,}9 \cdot 10^{-2}\ K^{-1}}$$

$$K_T = \frac{1{,}9 \cdot 10^{-2}}{7{,}16 \cdot 10^{-3} \cdot 74 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow$$

$$\boxed{K_T = 3{,}59 \cdot 10^{-7}\ m^2/N}$$

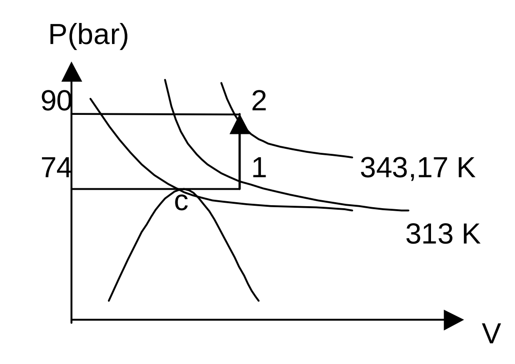
3)

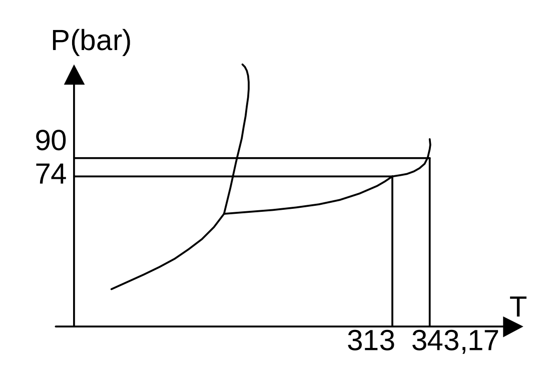
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \qquad (dV = 0 \;\; paredes \;\; rigidas)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP = \frac{1}{P\beta} dP = \frac{v-b}{R} dP$$

$$\Delta T = \frac{v-b}{R}\Delta P = \frac{200\cdot 10^{-6} - 4{,}33\cdot 10^{-5}}{8{,}31}\left[(90-74)\cdot 10^{5}\right] = 30{,}17\ K$$

$$T_2 = 313 + 30{,}17 = \boxed{343{,}17\ K}$$





5.47.- Admitiendo que el gas CO_2 está gobernado por la ecuación de Dieterici, determinar:

1) La ecuación en forma reducida .
2) La presión y temperatura a que se encuentra el CO_2 en un cierto estado, cuando la presión reducida y el volumen reducido de un mol de CO_2 en ese estado coinciden con las correspondientes variables reducidas de un mol de NH_3 a la presión de 15 atm y a la temperatura de 350 K, y suponiendo que el NH_3 satisface también la ecuación de Dieterici.
1atm = 1,013 bar

Solución:

	P_c (bar)	T_c (K)
CO_2	73,9	304,2
NH_3	112,8	405,5

Ecuación de estado térmica de Dieterici en el punto crítico.

$$P(v-b') = RTe^{\frac{-a'}{RTv}} \Rightarrow P = \frac{RT}{v-b'} x e^{-a'/RT.v}$$

en el punto crítico:

$$\left.\begin{array}{l} Pc = \dfrac{RT_c}{v_c - b'} e^{\frac{-a'}{RT_c v_c}} \\ \left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T^C = 0 \\ \left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T^C = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} a' = e^2 P_c V_c^{\,2} \\ b' = \dfrac{v_c}{2} \\ R = \dfrac{e^2 P_c V_c}{2T_c} \end{array}\right.$$

y por tanto

$$P_c = \frac{a'}{4e^2 b'^2} \qquad (1)$$

$$V_c = 2b' \qquad (2)$$

$$T_c = \frac{a'}{4b'R} \qquad (3)$$

$$T_c = \frac{e^2 P_c V_c}{V_c V_R - b'} = \frac{a'}{4b'R}$$

$$P = P_c \cdot P_R; \quad T = T_c \cdot T_R; \quad V = V_c \cdot V_R$$

$$P_c \cdot P \cdot R = \frac{R \cdot T_c \cdot T_R}{V_c \cdot V_R - b'} e^{\frac{-a'}{R \cdot T_c \cdot T_R \cdot V_c \cdot V_R}}$$

$$\frac{a'}{4 \cdot e^2 \cdot b'^2} P \cdot R = \frac{\dfrac{R \cdot a'}{4 \cdot b' \cdot R} T_R}{2 \cdot b' \cdot V_R - b'} e^{-\frac{a'}{R \cdot T_R \frac{a'}{4 \cdot b' \cdot R} V_R \cdot 2 \cdot b'}}$$

$$\boxed{P_R\left(V_R - \frac{1}{2}\right) = \frac{e^2}{2} T_R \cdot e^{\frac{-2}{T_R \cdot V_R}}}$$

NH3 :

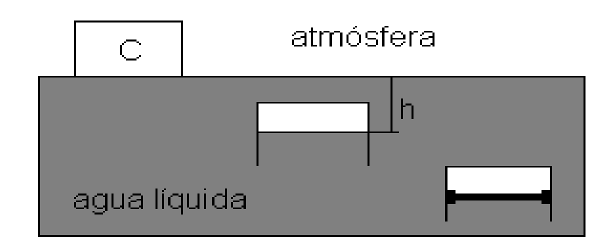
$$P_c = 112{,}8\,bar; \quad P_R = \frac{P}{P_c} = \frac{15\,atm \cdot 1{,}013\,bar/atm}{112{,}8\,bar} = 0{,}13$$

$$T_c = 405{,}5\,K; \quad T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{350}{405{,}5} = 0{,}87$$

$$P_R = 0{,}13; \quad P = P_c \cdot P_R = 73{,}9 \cdot 0{,}13 = \boxed{9{,}95\,bar}$$

$$T_R = 0{,}87; \quad T = T_c \cdot T_R = 304{,}2 \cdot 087 = \boxed{262{,}5\,K}$$

5.48.- C es una campana cilíndrica abierta por una de sus bases, de paredes adiabáticas, rígidas, indilatables y de peso y espesor despreciables, que se encuentra en la atmósfera (gas perfecto biatómico a P_0=1 bar y t_0=10 ºC).
Se introduce verticalmente en el agua según se indica en la figura. El estado y las propiedades del agua son los siguientes: coeficiente de dilatación isobárica=a; coeficiente de compresibilidad isoterma = b; la temperatura del agua en la superficie es t_0 y varía con la profundidad según $t=t_0-ch$; v_0(0 ºC, 1 bar)=00,1 m^3/kg; $a=10^{-4}$ (ºC^{-1}); $b=10^{-5}(bar)^{-1}$; c=0,5(ºC/m); g=10 m/s^2 constante.
Se pide:
1) Obtener la ecuación térmica del agua v=V(P,t).
2) Calcular la presión absoluta a una profundidad h bajo la superficie del agua, empleando en los cálculos la simplificación aproximada: $e^x-1=x$ (para x<<1).
3) Calcular el valor de h para que la altura que alcance el agua en el interior de la campana sea la mitad de su altura, en los dos casos siguientes:
   3.1) La campana no se cierra por debajo (la temperatura del aire en su interior será la del agua en contacto con él).
   3.2) La campana se cierra inferiormente por un émbolo delgado, rígido y adiabático que se desplaza sin rozamiento.



Solución:

1)

$$a=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P;\quad b=\frac{-1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T;\quad dv=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP\Rightarrow avdT-bvdP=dv$$

$$\int_{v_0}^{v}\frac{dv}{v}\int_0^t adT-\int_{P_0}^{P}bdP\Rightarrow \boxed{v=v_0e^{at-b(P-P_0)}}$$

2)

$$dP=\frac{1}{v}gdh=\frac{1}{v_0}g\frac{e^{b(P-P_0)}}{e^{a(t_0-ch)}}dh\Rightarrow\int_0^h e^{a(ch-t_0)}dh=\frac{v_0}{g}\int_{P_0}^{P}e^{b(P_0-P)}dP$$

Integrando:

$$\frac{1}{ace^{at_0}}\left(e^{ach}-1\right)=-\frac{v_0}{gb}\left(e^{b(P_0-P)}-1\right)\ \text{con}\ \left(e^x-1\right)\approx x:$$

$$\frac{1}{ac(1+at_0)}ach=\frac{-v_0}{gb}b(P_0-P)$$

obteniéndose la expresión aproximada (y sorprendentemente sencilla):

$$\boxed{P \approx P_0 + \frac{gh}{v_0(1+at_0)} \rightarrow P\left(\frac{N}{m^2}\right) \approx 10^5 + 10^4 h(m)}$$

3)

3.1)

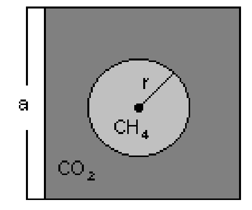
$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_a V_a}{T_a} \rightarrow \frac{10^5 1}{T_0} = \frac{\left(10^5 + 10^4 h_a\right)\frac{1}{2}}{273 + t_0 - ch_a} \Rightarrow \boxed{h_a \approx 9{,}66\, m}$$

3.2)

$$P_0 1^{1,4} = \left(10^5 + 10^4 h_b\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{1,4} \Rightarrow \boxed{h_b = 16{,}4\, m}$$

5.49.- En la figura se ve una esfera E de radio r en el interior de un cubo C de arista a en reposo sobre una mesa que soporta el peso.
E, hueca, está formada por un plástico inelástico, muy resistente, sin espesor ni masa, perfectamente diatérmano e impermeable, y que contiene CH_4 (Pm=16).
Las paredes de C son rígidas y transparentes e, igual que en E, sin espesor ni masa, diatérmanas e impermeables. El espacio de C no ocupado por E contiene CO_2 (Pm=44) a la presión de 44,28 bar. La temperatura es T=304,2 K.
Se observa que E flota, en equilibrio, en el CO_2 sin tocar las paredes de C.

1) Empleando el diagrama del factor de compresibilidad generalizado Z y la tabla de constantes críticas, calcular la presión del CH_4 en el interior de E, así como las masas de CO_2 y CH_4 si a=50 cm y r=18,14 cm.
2) E explota debido a la alta presión que soporta. Calcular la presión final en C cuando se establece de nuevo el equilibrio, siendo las masas de CO_2 y CH_4 las calculadas anteriormente:
   2.1) Aplicando la regla de Kay, con diagrama de Z y tabla.
   2.2) Considerando la aproximación de comportamiento ideal en ambos gases.

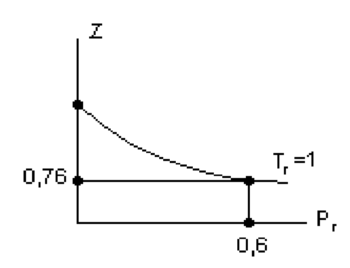


Solución:

1) De la tabla correspondiente:

$$CH_4 : \begin{cases} P_c = 46\,bar \\ T_c = 190{,}6\,K \end{cases} \quad CO_2 : \begin{cases} P_c = 73{,}8\,bar \\ T_c = 304{,}2\,K \end{cases} \rightarrow CO_2 : \begin{cases} T_r = \dfrac{304{,}2}{304{,}2} = 1 \\ P_r = \dfrac{44{,}28}{73{,}8} = 0{,}6 \end{cases}$$

Del diagrama de Z generalizado obtenemos, según se desprende de la figura:

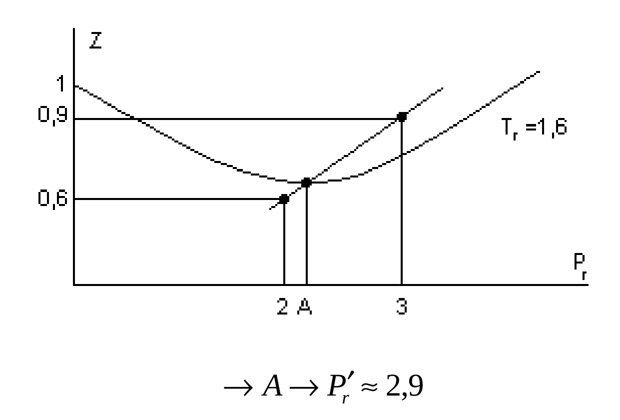


$$Z = 0,76 \rightarrow Pv = ZRT \Rightarrow v = \frac{ZRT}{P} = \frac{0,76\left(\frac{8,31}{44}10^3\right)304,2}{43,7 \cdot 10^5} = 0,01\frac{m^3}{kg}$$

De modo que v=0,01 m^3/kg es el volumen específico tanto para el CO_2 como para el CH_4 en el estado inicial condición que se desprende del equilibrio que se da de peso igual a empuje.
CH_4:

$$Pv = Z'RT; P_r P_c v = Z'RT \rightarrow P_r\left(46 \cdot 10^5\frac{N}{m^2}\right)0,01\frac{m^3}{kg} = Z'\frac{8,31 \cdot 10^3}{16}304,2 \Rightarrow Z' = 0,3P_r$$

De la figura adjunta se desprende claramente cómo se fija el punto A:



$$\rightarrow A \rightarrow P_r' \approx 2,9$$

de modo que:

$$P' = P_{CH_4} = 2,9 \cdot 46 = \boxed{133\,bar}$$

Los volúmenes ocupados por el CH_4 y el CO_2 serán:

$$V_{CH_4} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot 0,1814^3 = 0,025\,m^3; \quad V_{CO_2} = a^3 - V_{CH_4} = 0,125 - 0,025 = 0,1\,m^3$$

y por tanto:

$$m_{CH_4} = \frac{0,025}{0,01} = \boxed{2,5\,kg}$$

$$m_{CO_2} = \frac{0,1}{0,01} = \boxed{10\,kg}$$

siendo las fracciones molares:

$$X_{CH_4} = \frac{\frac{2,}{16}}{\frac{2,5}{16}+\frac{10}{44}} = 0,4; \quad X_{CO_2} = 1 - X_{CH_4} = 0,6$$

2)

2.1) Según la regla de Kay:

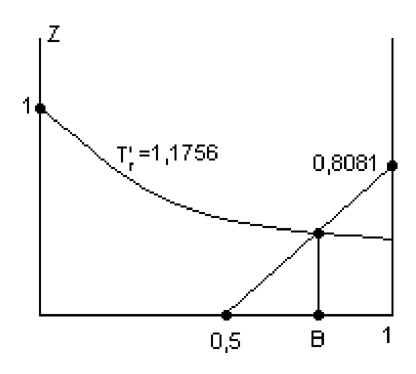
$$P_c' = \sum (x_i P_{c,i}) = 0,4 \cdot 46 + 0,6 \cdot 73,8 = 62,68\,bar$$

$$T_c' = \sum (x_i T_{c,i}) = 0,4 \cdot 190,6 + 0,6 \cdot 304,2 = 258,76\,bar \Rightarrow T_r' = \frac{304,2}{258,76} = 1,1756$$

$$PV = Z''NRT \rightarrow P_r\left(62,68 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}\right)0,125\,m^3 = Z''\left(\frac{2500}{16}+\frac{10^4}{44}\right)8,31 \cdot 304,2 \Rightarrow Z'' = 0,801 \cdot T_r$$

Sobre el diagrama adjunto se fija fácilmente el punto B

$$B \rightarrow P_r \approx 0,97$$



luego:

$$P = 0,97P_c' = 0,97 \cdot 62,89\,bar = \boxed{60,8\,bar}$$

2.2) Si el comportamiento de los gases se considera ideal, la solución es sencillísima:

$$P''V = NRT \rightarrow P'' \cdot 10^5 \cdot 0,125 = \left(\frac{2500}{16}+\frac{10000}{44}\right)8,31 \cdot 304,2 \Rightarrow \boxed{P'' = 77,56\,bar}$$

Como se ve, hay una diferencia apreciable (aproximadamente 25% de error) entre los dos resultados obtenidos, lo que se puede interpretar como una importante discrepancia entre el comportamiento real de los gases y su comportamiento ideal.

CAPÍTULO VI

El Primer Principio
en Sistemas Cerrados.

6.1.- La figura es bien fácil de interpretar.

Paredes y émbolo: adiabáticos, rígidos, de masa despreciable y capacidad calorífica nula.

Muelle elástico **M**: F = - k x, siendo k = 8000 N / m.

Peso del émbolo Π = 1000 N. Sección recta A = 0,2 m^2.

Fuerza normal de "apriete" entre émbolo y cilindro = 2000 N = cte. Coeficiente de rozamiento entre émbolo y cilindro μ = 0,1.

En el instante inicial de la experiencia: **i** abierto; h = h_0 = 0,2 m; P_0 = P_a = 1 bar; T_0 = 300 K. F de rozamiento = F_R = 200 N vertical ascendente (según figura).

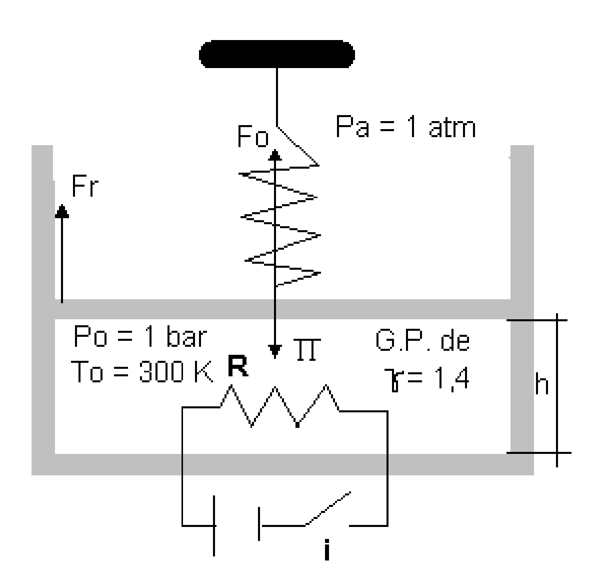
Se cierra **i**, y empieza a pasar corriente por la resistencia **R** que, por efecto Joule, cede calor al gas.

Se pide:

1) Alargamiento inicial del resorte elástico y temperatura alcanzada por el gas perfecto biatómico en el cilindro, cuando empieza a moverse el émbolo.

2) Temperatura cuando el resorte llega a estar comprimido la misma longitud en que estaba alargado al empezar. En ese instante se abre **i**.

3) Energía calorífica comunicada al gas entre la apertura y el cierre de **i**.



Solución:

1) $F_0 + F_R = \Pi \Rightarrow F_0 = 1000 - 200 = 800 \text{ N} = |k\,\Delta x_0| \Rightarrow \boxed{\Delta x_0 = 0{,}1 \text{ m}}$

$$800 + P_1 \cdot 0{,}2 = 1000 + 200 + 10^5 \cdot 0{,}2 \Rightarrow P_1 = 102000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$\text{Vol.cte} \quad \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{cte} \rightarrow \frac{10^5}{300} = \frac{102000}{T_1} \Rightarrow \boxed{T_1 = 306 \text{ K}}$$

2)

$$P_2 A = \Pi + F_R + F_2 + P_a A; \quad P_2 \cdot 0{,}2 = 1000 + 200 + 800 + 10^5 \cdot 0{,}2 \Rightarrow P_2 = 110000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_0 \frac{P_2}{P_0}\frac{V_2}{V_0} = 300 \cdot 1{,}1 \cdot 2 = \boxed{660 \text{ K}}$$

3)

$$Q_{0,2} = \Delta U_0^2 + W_{0,2} \rightarrow \Delta U_0^2 = \frac{P_2 V_2 - P_0 V_0}{\gamma - 1} = \frac{110000 \cdot 0,4 - 100000 \cdot 0,2}{0,4} \cdot 0,2 = 12000 \text{ J}$$

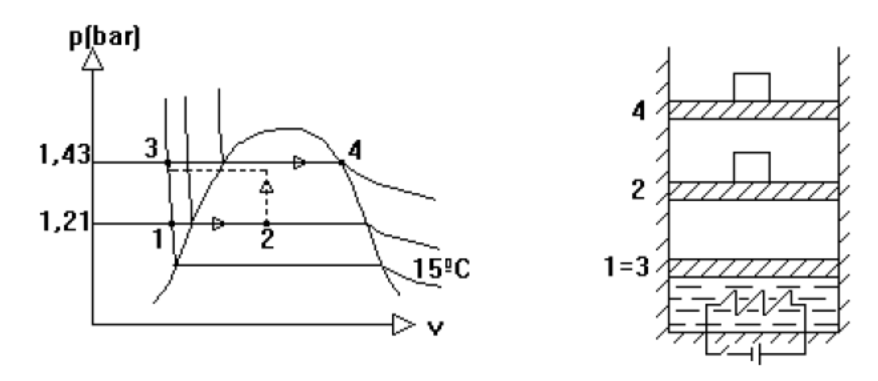
$$W_{0,2}(\text{"desde fuera"}) = \prod \Delta h + P_a A \Delta h + \Delta E_{\text{elást}} = 1000 \cdot 0,2 + 10^5 \cdot 0,2 \cdot 0,2 + 0 = 4200 \text{ J}$$

$$Q_{0,2} = 12000 + 4200 = \boxed{16200 \text{ J}}$$

6.2.- Las paredes de un conjunto cilindro-émbolo colocado en posición vertical se han recubierto de un aislante, de manera que se puede considerar despreciable la velocidad de transmisión del calor a su través. En el interior del cilindro hay 0,4 kg de agua a la temperatura ambiental de 15º C. El área de la sección transversal del émbolo es de 0,03 m^2 y la presión total ejercida sobre el agua, consecuencia del peso del émbolo y la presión atmosférica es de 1,21 bar. En el fondo del cilindro se ha colocado una resistencia eléctrica conectada a través de un interruptor a una batería, de manera que cuando se cierra el circuito, la potencia disipada por la resistencia es de 500 W.

En un momento dado se cierra el circuito, volviéndose a abrir cuando el pistón se ha elevado la altura de 90 cm. A continuación se coloca sobre el émbolo un peso de 67,3 Kp y se quita el aislante que recubría las paredes del cilindro, dejando que el agua se enfríe hasta alcanzar la temperatura ambiente. Nuevamente se recubre el cilindro con el aislante y se vuelve a cerrar el circuito eléctrico, permitiendo que la corriente eléctrico pase por la resistencia hasta que se observa desaparece la última gota de líquido.

Determinar el tiempo total que ha estado cerrado el circuito eléctrico, la posición final del émbolo y el calor cedido por el agua a la atmósfera.



Solución:

De las tablas:

t (ºC)	p (bar)	v' (dm^3/Kg)	v'' (m^3/Kg)	h' (KJ/Kg)	r (KJ/Kg)
1,21	105	1,047	1,419	440,2	2243,5
0,017	15	1,001		63	
1,43	110	1,052	1,210	461,4	2230

$$v_1 = 1 dm^3/Kg$$

$$V_1 = 0,4.10^{-3} m^3$$

$$z_1 = \frac{V_1}{A} = \frac{0,4.10^{-3}}{3.10^{-2}} = 1,33 m$$

$$V_2 = V_1 + A.(z_2 - z_1) = 4.10^{-4} + 3.10^{-2} x0,9 = 27,4.10^{-3} m^3$$

$$v_2 = \frac{V_2}{M} = \frac{27,4.10^{-3}}{0,4} = 68,5.10^{-3} m^3/Kg$$

Al observar la tabla del agua saturada vemos que en el estado 2 el agua es vapor húmedo, ya que a esa presión de 1,21 bar, v' < v_2 < v''. El título del vapor es:

$$\frac{v - v'}{v'' - v'} = x$$

$$x_2 = \frac{68{,}5.10^{-3} - 1{,}047.10^{-3}}{1{,}419 - 1{,}047.10^{-3}} = 0{,}04757$$

$Q_{12} - W_{12} = \Delta U$ al estar recubierto, se considera adiabático y

$$Q_{12} = 0; W_{12} = \int_{v1}^{v2} p_{ext}.dv - \left|W_{Resistencia}\right|$$

$$\int_{v1}^{v2} p_{extt}.dv = 1{,}21.10^5.0{,}03.0{,}9 = 3267J$$

$$-3267 + \left|W_{R12}\right| = U_2 - U_1$$

Consideremos que u_1 es aproximadamente igual a la del líquido saturado a la temperatura de 15º C.

$$u_2 = u' + x_2.(u'' - u') = h' - pv' + x_2.(r - p.(v'' - v'))$$

$$u_2 = 440{,}2 - 1{,}21.10^{-3} + 1{,}047.10^{-3} + 0{,}047.(2243{,}5 - 1{,}21.10^2.(1{,}419 - 1{,}047.10^{-3}))$$

$$u_2 = 537{,}45KJ/Kg$$

$$U_2 - U_1 = (573{,}45 - 63).0{,}4 = 189{,}78KJ$$

$$\left|W_{Resistencia}\right| = 189{,}78 + 3{,}27 = 193{,}05KJ = 0{,}5.t_1$$

$$t_1 = 386{,}1s$$

$$p_2 = p_1 + \frac{67{,}3}{0{,}03}.\frac{9{,}8N}{1Kp}.10^5 = 1{,}43bar$$

$$Q_{23} - W_{23} = U_3 - U_2$$

Este es el paso en el que quitamos el aislante, enfriándose el agua, por lo que habrá un intercambio de calor con la atmósfera. Como consideramos el agua incompresible, la energía interna y el volumen del estado alcanzado coinciden con los valores correspondientes del estado 1.

$$U_3 - U_2 = U_1 - U_2 = -189{,}78KJ$$

$$W_{23} = \int_{v2}^{v3} p_e.dv = p_e.(v_1 - v_2) = 1{,}43.10^5.(0{,}4.10^{-3} - 27{,}4.10^{-3}) = -3861J$$

$\boxed{Q_{23} = -189{,}78 - 3{,}86 = -193{,}64KJ}$ que es el calor cedido por el agua a la atmósfera.

$$Q_{34} - W_{34} = U_4 - U_3$$

El volumen final es el correspondiente al vapor saturado a la presión 1,43 bar

$$v_4 = 1{,}210 m^3/Kg; v_4 = 0{,}484 = A.z_4$$

$z_4 = 16{,}13 cm$ que es la posición final del émbolo

$$W_{34} = p_e.(v_4 - v_3) - |W_{R34}|$$
$$p_e.(v_4 - v_3) = 0{,}4.1{,}43.10^2.(1{,}210 - 1.10^{-3}) = 69{,}15 KJ$$

$Q_{34} = 0$ (pues se ha vuelto a recubrir con aislante)

Como $u_4 = h_4 - pv_4 = (2230 + 461{,}4) - 1{,}43.10^2.1{,}210 = 2578{,}37 KJ/Kg$

$v4 = v''$ (pues ha desaparecido la última gota de líquido).

$$U_4 - U_3 = 0{,}4.u_4 - U_3 = 1007{,}35 - 63 = 944{,}35 KJ$$

entonces, como $W_{34} = p_e.(v_4 - v_3) - |W_{R34}|$

$$-69{,}15 + |W_{R34}| = 944{,}35; |W_{R34}| = 1013{,}5 KJ$$
$$1013{,}5 KJ = 0{,}5 t_2; t_2 = 2027 s$$

Sumando con el tiempo anterior, el tiempo total que ha estado cerrado el circuito será

$$t_1 + t_2 = 40 min; 13{,}1 s$$

6.3.- Un depósito cilíndrico de acero herméticamente cerrado contiene agua en su interior. A la temperatura ambiental de 20º C, el diámetro interior del depósito es de 2 m y su altura de 6 m, siendo la altura del agua líquida dentro del mismo de 0,5 m. Se calienta el depósito hasta que su temperatura y la del agua contenida son de 220º C. Se pregunta:

1) Masa inicial de agua líquida y título de vapor.

2) Ecuación de estado térmica del agua líquida y volumen específico del agua líquida en el estado final.

3) Altura de agua líquida a la temperatura final.

4) Presión en la parte superior, en la superficie de separación de ambas fases y en el fondo del depósito, en las condiciones finales.

5) Calor cedido al depósito, siendo la presión ambiental p_a = 1 atm y la capacidad térmica del acero C = 8100 KJ/gr.

Datos:

Coeficiente de dilatación lineal del acero:

α_1 (K^{-1}) 0= $1,17x10^{-5}$

Coeficiente de dilatación isobárico del agua líquida:

α (K^{-1}) = $6,47x10^{-4}$ +$1,82x10^{-6}$ t (t es la temperatura en grados Celsius)

Coeficiente de compresibilidad isotermo del agua líquida:

K_T (atm^{-1}) = $4,72x10^{-5}$

Solución:

1) Cálculo de las masas en estado fase liquida y vapor. El volumen ocupado por el vapor es:

$$V''=\frac{\pi.d2}{4}\ .h''=\frac{\pi.4}{4}.(6-0,5)=17,27876m^3$$
$$V''=m_v.v''$$
$$m_v=\frac{V''}{v''}=298,73375g$$

v" = 57,84 m^3/kg, de las tablas del agua saturada a 20º C.

Masa en estado líquido

$$m_1=\frac{V'}{v'}=\frac{\pi.(d^2/4)}{v'}=\boxed{1567,97Kg}$$
$$v'=1,0018dm^3/Kg; l'=0,5m$$

El titulo es $$\boxed{x=\frac{m_v}{m_l+m_v}=1,9048581x10^{-4}}$$

2)

$$dv=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.dT+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.dp=v.\alpha.dT-v.K_T.dp$$
$$\frac{dv}{v}=\alpha.dT-K_T.dp$$

Integrando entre el estado 1 y un estado genérico (T,p)

$$\left.\begin{matrix}\alpha = a + bt \\ K_T = c\end{matrix}\right\} v = v_1.\exp\left[\int_{T1}^{T}(a+bt).dT - \int_{p1}^{p} c.dp\right]$$

Las variables en el estado 1 son:

$$\begin{cases} v_1 = 1{,}008 dm^3/Kg \\ t_1 = 20^o C \\ p_1 = p_s(20) = 23 bar \end{cases}$$

Por consiguiente:

$$v(p,T) = 1{,}0018x10^{-3}.\exp\left[-0{,}414 + 1{,}5x10^{-4}.T + 0{,}91x10^{-6}.T^2 - 4{,}72x10^5 p\right](1)$$

En el estado final $\begin{cases} p_2 = 23{,}2 bar \\ t_2 = 220^o C \end{cases}$

Sustituyendo estos valores en (1), obtenemos $\boxed{v_2 = 1{,}187 dm^3/Kg}$

3) Considerando que el vapor se comportase como un gas ideal a esa presión, se tiene

$$p.(v_D - m_{liq}.v_2) = (m - m_{liq}).R_{H_2O}.T;(2)$$

$$p = p_s(220^o C) = 23{,}2 bar$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{L}.\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{dL}{L} = \alpha_1.dT; \frac{dv}{v} = 3.\alpha_1.dT$$

$$v_D = v_{Do}.\exp(3.\alpha_1.\Delta T) = \left(\frac{\pi.D^2}{4}.L\right)_{20}.\exp(3.\alpha_1.200) = 18{,}982345 m^3$$

Volviendo a la ecuación (2) puesto que m = 1568,974, resulta

$$23{,}2x1{,}013x10^5.(18{,}982345 - m_{liq}x1{,}19x10^{-3}) = (1567{,}974 - m_{liq}).\frac{8{,}31}{18}x10^3 x493$$

$$m_{liq} = 1389{,}0349 Kg$$

$$v_{liq} = m_{liq}.v2 = 1{,}4648784 m^3; v_{liq} = A.L$$

$$L = \frac{v_{liq}}{A}$$

$$\frac{dA}{A} = 2.\alpha_1.dT$$

$$A = A_{20}.\exp(2.\alpha_1.\Delta T) = \frac{\pi.D^2}{4}.\exp(2.\alpha_1.\Delta T) = 3{,}1765576 m^2$$

Por tanto $\boxed{L = \frac{1{,}65}{3{,}15} = 0{,}4611527m}$

4) En la superficie de separación, h presión es la de saturación a esa temperatura, es decir, p = 23,2 bar

$$L = L_{20}.\exp(\alpha_1.\Delta T) = 6{,}01$$

$$p_{inf} = p + \rho' gh_1 = p + \frac{gh_1}{v'} = 23{,}2 + \frac{9{,}81x0{,}4611527}{1{,}19.10^{-3}}.\frac{1}{1{,}013.10^5} = \boxed{23{,}237528bar}$$

$$p_{sup} = p - \rho gh = p - \frac{gh}{v''} = 23{,}2 - \frac{9{,}81x5{,}49}{0{,}086}.\frac{1}{1{,}013.10^5} = \boxed{23{,}193852bar}$$

$$p_{sup} = p - \rho'' gh_v = p - \frac{gh_v}{v''} = 23{,}2 - \frac{9{,}81x5{,}49}{0{,}086}.\frac{1}{1{,}013.10^5} = \boxed{23{,}193852bar}$$

5) Q - W = ΔU
Cálculo del trabajo:

$$W = p_a.\Delta v = 1{,}013x10^5 x0{,}132789 = 13{,}451526KJ$$

$$\Delta v = v_D - v_{Do} = 18{,}982345 - 18{,}849556 = 0{,}132789m^3$$

$$\Delta U = \Delta U_{ac} + \Delta U_{ag}$$

$$\Delta U\begin{cases}\Delta U_{ac} = C_{ac}.\Delta T = 8100x200 = 1620MJ \\ \Delta U_{ag} = (m_{lf}.u' + m_{vf}.u'') - (m_{li}.u' + m_{vi}.u'') = \end{cases}$$

$$= (1389{,}0349x940{,}9 + 178{,}94x2602) - (1567{,}974x83{,}9 + 2402{,}4x0{,}29873375) = 1640{,}2741MJ$$

$$\boxed{Q = 3260{,}2876MJ}$$

<u>NOTA:</u> En el apartado c), para calcular los valores de superficies y volúmenes del acero, hemos empleado como valores de los coeficientes de dilatación superficial y cúbica el doble y el triple, respectivamente, del valor dado por el coeficiente de dilatación lineal del acero, es decir:

$$\sigma = \frac{1}{A}.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 2.\alpha_1; \alpha = \frac{1}{v}.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 3.\alpha_1$$

En efecto, siendo x, y, z las coordenadas cartesianas, el coeficiente de dilatación de una superficie A = x.y es

$$\sigma = \frac{1}{xy}.\left(\frac{\partial(xy)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{x}.\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{y}.\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p = 2.\alpha_1$$

y análogamente para un volumen V = x.y.z

$$\sigma = \frac{1}{xyz}.\left(\frac{\partial(xyz)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{x}.\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{y}.\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{z}.\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p = 3.\alpha_1$$

Estas relaciones serán empleadas siempre que la dilatación del material considerado sea isotrópica, es decir, cuando no exista ninguna dirección preferente.

6.4.- Un dispositivo cilindro-émbolo en posición horizontal se puede considerar adiabático (merced a un aislante que se ha colocado recubriendo las paredes del cilindro), y contiene en su interior 1,7 moles de gas Ar, considerado como gas ideal monoatómico, inicialmente a la presión de 8 Kp / cm^2 y a la temperatura ambiente de 20º C. La presión atmosférica es de 1,01 bar, y el émbolo, cuyo diámetro es de 15 cm y su masa de 2,3 kg, se encuentra en reposo debido a un tope 1 que le impide su desplazamiento.

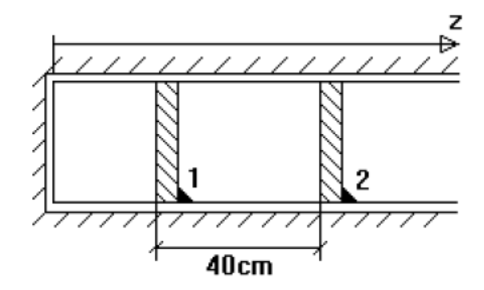
1) En un momento dado, se quita el tope 1 y el gas se expansiona hasta que el émbolo choca contra un segundo tope 2 que se encuentra a 40 cm del primero, siendo la velocidad del émbolo en el momento del choque de 35 m/s y habiéndose desarrollado entre el émbolo y la cara interna del cilindro una fuerza de rozamiento constante e igual a 500 N. Considerando que el estado del conjunto cilindro-émbolo no se modifica y que, por tanto, toda la energía cinética del émbolo antes del choque se convierte en energía de deformación en el tope, determinar el trabajo intercambiado por el gas, el trabajo útil, la temperatura final y la variación de entalpía del gas.

2) A continuación y una vez el gas ha alcanzado el estado de equilibrio, se le comprime hasta el volumen que ocupaba en un principio, volviéndose a colocar el tope 1. Admitiendo ahora que la fuerza de rozamiento entre el cilindro y el émbolo es despreciable, determinar la ley de variación de la fuerza aplicada con la longitud del cilindro para que el gas se comprima según un proceso adiabático reversible, y determinar las variaciones de energía interna y entalpía, representando esas variaciones por unidad de masa en un diagrama p-v.

3) Finalizada esta compresión y habiendo dejado de actuar la fuerza aplicada, se quita el aislante que recubría el cilindro y acto seguido se suelta el tope, dejando que el gas se expansione hasta que el émbolo choque nuevamente con el tope 2, siendo ahora la velocidad del émbolo en el momento del choque de 22 m/s. Determinar el calor intercambiado y la variación de entalpía del gas entre los estados inicial y final de equilibrio, así como la variación de los calores sensibles λ y μ. (F_R = 500 N)

4) Finalmente se vuelve a comprimir el gas hasta el volumen inicial mediante una fuerza que actúa sobre la cara externa del émbolo tal que el gas se comprima según un proceso cuasi-estático e isotermo. Determinar la variación de dicha fuerza con la longitud del cilindro, el calo intercambiado por el gas con la atmósfera durante el proceso y la variación de los calores latentes l_v y h_v entre los estados inicial y final, así como la variación de los coeficientes α_S y β_S. Para este apartado se considerará que todo el calor producido por el trabajo de rozamiento es cedido a la atmósfera. (F_R = 500N)

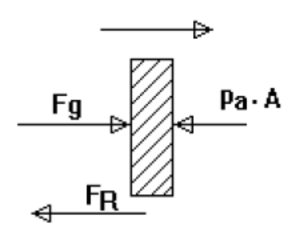
c_v = 3/2 R, R = 8,3 J / mol.K



$$N = 1{,}7 moles$$
$$p_a = 1{,}01 bar$$
$$T_a = 293K$$
$$\varnothing = 15cm$$
$$A = 176{,}71 cm^2$$
$$m_e = 2{,}3 Kg$$

Solución:

1)



$$p_1 = 8Kp/cm^2$$
$$T_1 = 293K$$
$$\sum F = m_e.\frac{dc}{dt}$$
$$F_g - p_a.A - F_R = m_e.\frac{dc}{dt}$$
$$F_g.dz - p_a.A.dz - F_R.dz = m_e.\frac{dc}{dt}.dz = m_e.c.dc$$

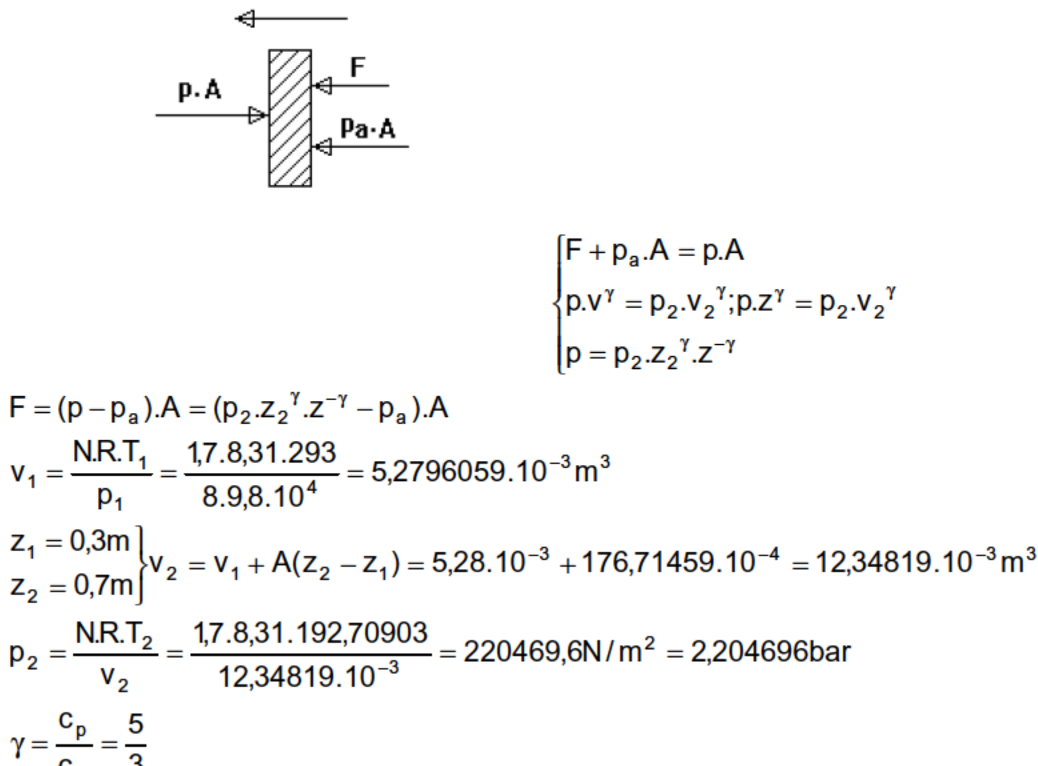
El trabajo intercambiado por el gas es

$$W_{12} = \int_{z1}^{z2} F_g.dz = \int_{v1}^{v2} p_a.dv + \int_{z1}^{z2} F_R.dz + \int_{v1}^{v2} m_e.c.dc$$
$$W_{12} = p_a.(v_2 - v_1) + F_R.(z_2 - z_1) + 1/2.m_e.c_2{}^2 =$$
$$= 1{,}01.10^5.\frac{176{,}71}{10^4}.0{,}4 + 500.0{,}4 + 1/2.2{,}3.35^2 = \boxed{2322{,}6584J}$$
$$\boxed{W_{util} = 0}$$

La energía cinética se transforma íntegramente en trabajo de deformación en el tope. El trabajo de rozamiento se cede al gas en forma de calor, ya que se considera que el estado del cilindro-émbolo no se modifica. Haciendo un balance de energía en el gas se tiene:

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U$$
$$Q_{12} = |W_R| = 200J$$
$$200 = W_{12} + U_2 - U_1$$
$$c_p = c_v + R = (5/2).R$$
$$U_2 - U_1 = N.c_v.(T_2 - T_1) = 200 - 2322{,}66 = -2122{,}6584 = 1{,}7.3/2.8{,}3.(T_2 - 293);$$
$$\boxed{T_2 = 192{,}70903K}$$
$$H_2 - H_1 = N.c_p.(T_2 - T_1)1{,}7.(5/2).8{,}31.(192{,}70903 - 293) = \boxed{-3542{,}0264J}$$

2)



$$\begin{cases} F + p_a.A = p.A \\ p.v^{\gamma} = p_2.v_2^{\gamma}; p.z^{\gamma} = p_2.v_2^{\gamma} \\ p = p_2.z_2^{\gamma}.z^{-\gamma} \end{cases}$$

$$F = (p - p_a).A = (p_2.z_2^{\gamma}.z^{-\gamma} - p_a).A$$

$$v_1 = \frac{N.R.T_1}{p_1} = \frac{1{,}7.8{,}31.293}{8.9{,}8.10^4} = 5{,}2796059.10^{-3}\,m^3$$

$$\left.\begin{matrix} z_1 = 0{,}3m \\ z_2 = 0{,}7m \end{matrix}\right\} v_2 = v_1 + A(z_2 - z_1) = 5{,}28.10^{-3} + 176{,}71459.10^{-4} = 12{,}34819.10^{-3}\,m^3$$

$$p_2 = \frac{N.R.T_2}{v_2} = \frac{1{,}7.8{,}31.192{,}70903}{12{,}34819.10^{-3}} = 220469{,}6N/m^2 = 2{,}204696bar$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$$

$$F = 176{,}71459.10^{-4}.(220469{,}6.17{,}03.0{,}7^{5/3}.z^{-5/3} - 1{,}01.10^5)$$

$$F(N) = (2150{,}1141z^{-5/3} - 1784{,}8174)$$

$$\Delta U = N.c_v.(T_3 - T_2)$$

$$p_2.v_2^{\gamma} = p_3.v_1^{\gamma}$$

$$p_3 = p_2.\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma} = 2{,}204696.\left(\frac{12{,}34.10^{-3}}{5{,}28.10^{-3}}\right)^{5/3} = 9{,}07439bar$$

$$T_2.p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3.p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_3 = T_2.\left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 192{,}70903.\frac{2{,}206}{9{,}08}^{\frac{1-5/3}{5/3}} = 346{,}42875K$$

$$\Delta U = 1{,}7.(3/2).8{,}3.(346{,}42875 - 192{,}70903)$$

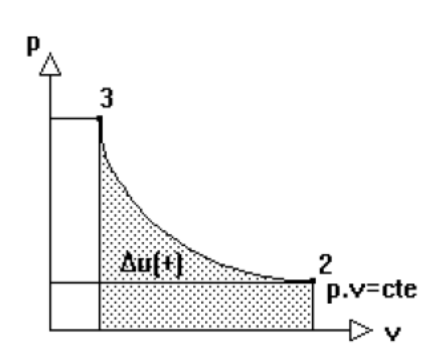
$$\boxed{U_3 - U_2 = 3253{,}4779J}$$

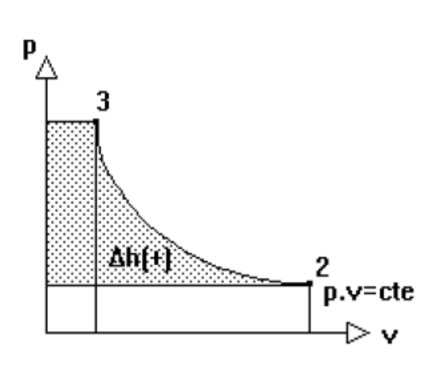
$$H_3 - H_2 = N.c_p.(T_3 - T_2) = N.\gamma.c_v.(T_3 - T_2) = \gamma.\Delta U = (5/3).3253{,}4779 = \boxed{5422{,}4632J}$$

Adiabático reversible $Q_{23} = 0$

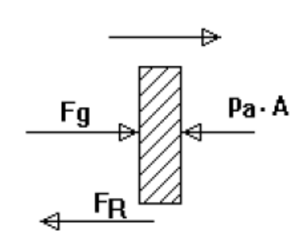
$$Q_{23} - W_{23} = U_3 - U_2 \Rightarrow U_3 - U_2 = -\int_{v2}^{v3} p.dv$$

$$H_3 - H_2 = -\int_{v2}^{v3} p.dv + p_3.v_3 - p_2.v_2 = -\int_{p2}^{p3} v.dp$$





3)



$$\begin{cases} p_3 = 9{,}08 bar \\ T_3 = 339{,}39 K \\ v_3 = v_1 = 5{,}28.10^{-3} m^3 \end{cases}$$

$$W_{34} = p_a.(v_4 - v_3) + F_r.(z_2 - z_1) + 1/2.m_e.v^2 =$$
$$= 1{,}01.10^5.176{,}71459.10^{-4}.0{,}4 + 500.0{,}4 + 1/2.2{,}3.22^2 = 1470{,}5269 J$$

T_4 = 293 K (hemos quitado el aislante: $T_4 = T_a$)

$$v_4 = v_2 = 12{,}34819.10^{-3} m^3$$
$$U_4 - U_3 = N.c_v.(T_4 - T_3) = 1{,}7.(3/2).8{,}3.(293 - 339{,}39) = -981{,}84435 J$$
$$Q_{34} - W_{34} = \Delta U$$
$$\boxed{Q_{34} = \Delta U + W_{34} = -981{,}84435 + 1470{,}5269 = 488{,}68255 J}$$
$$\Delta H = \gamma.\Delta U = (5/3).(-981{,}84435)$$
$$\boxed{H_4 - H_3 = -1636{,}4073 J}$$

$$\left.\begin{array}{l} \delta q = l_v.dv + c_v.dT \\ \delta q = c_p.dT + h_p.dp \\ \delta q = \mu.dp + \lambda.dv \end{array}\right\}$$

Entre los calores sensibles y las capacidades térmicas existen las siguientes relaciones:

$$\mu = c_v.\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

$$\lambda = c_p.\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

y para el caso particular de un gas ideal

$$\mu = c_v.\frac{v}{R}$$

$$\lambda = c_p.\frac{p}{R}$$

Por tanto

$$\mu_4 - \mu_3 = c_v.\left(\frac{v_4}{R} - \frac{v_3}{R}\right) = (3/2).R.\left(\frac{V_4}{N.R} - \frac{V_3}{N.R}\right) =$$

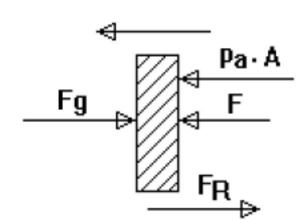
$$= (3/2).\frac{A.(z_4 - z_3)}{N} = (3/2).\frac{176{,}71459.10^4.0{,}4}{1{,}7} = \boxed{6{,}2369855.10^{-3}\,m^3/mol}$$

$$p_4 = \frac{N.R.T_4}{V_4} = \frac{1{,}7.8{,}31.293}{12{,}34819.10^{-3}} = 3350{,}20791.10^3\,N/m^2; p_4 = 3{,}3520791 bar$$

$$\lambda_4 - \lambda_3 = c_p.\left(\frac{p_4}{R} - \frac{p_3}{R}\right) = (5/2).R.\frac{p_4 - p_3}{R} = (5/2).(3{,}3520791 - 9{,}07439) = -14{,}305777 bar$$

$$-14{,}305777 bar = -14{,}315777.10^5\,N/m^2 = \boxed{-1{,}4305777.10^6\,J/m^3}$$

4)



$$\begin{cases} p_4 = 3{,}354 bar \\ T_4 = T_a = 293K = T_5 \\ V_4 = 12{,}34.10^{-3}\,m^3 \\ V_5 = 5{,}28.10^{-3}\,m^3 \end{cases} \quad F + p_a.A = F_g + F_R; \begin{cases} F = F_g - p_a.A + F_R \\ F_g = p.A \end{cases}$$

$$F = A.(p - p_a) + F_R$$

$$p = \frac{N.R.T}{A.z} = \frac{1{,}7.8{,}31.293}{176{,}71459.10^{-4}}.\frac{1}{z} = 2{,}3423142.10^5.z^{-1}$$

$$\boxed{F = 176{,}71459.10^{-4}.(2{,}3423142.10^5.z^{-1} - 1{,}01.10^5) + 500 = 4139{,}2109.z^{-1} - 1284{,}8174}$$

$$W_{45}=-\int_{z1}^{z2}F_g.dz=\int_{z2}^{z1}(F+p_a.A-F_r).dz=\int_{z2}^{z1}p.A.dz+\int_{z2}^{z1}\frac{N.R.T_a}{v}.A.dz=$$

$$=N.R.T_a.\int_{v2}^{v1}\frac{dv}{v}=N.R.T_a.\ln\frac{v1}{v2}=1{,}7.8{,}31.293.\ln\frac{5{,}279605.10^{-3}}{12{,}34819.10^{-3}}=-3516{,}9146J$$

$\Delta U = 0$ (proceso isotermo)

$$Q_{45}-W_{45}=\Delta U=0$$

$$\boxed{Q_{45}=W_{45}=-3516{,}9146J}$$

Calor cedido a la atmósfera (se considera que toda la energía mecánica degradada por el rozamiento es calor cedido de la atmósfera).

$$Q_{45}+|W_R|=3513{,}86+200=3716{,}9146J$$

$$\delta q=du+p.dv$$

$$du=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p.dT+\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T.dp$$

$$\delta q=\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right].dT+\left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T+p.\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right].dp$$

$$\delta q_T=\left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T+p.\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right].dp$$

$$h_p=\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T+p.\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\begin{cases}Gas,ideal\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T=0\\ h_p=\frac{-RT}{p}\end{cases}$$

$$du=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v.dT+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T.dv$$

$$\delta q=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v.dT+p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T.dv$$

$$l_v=\frac{\delta q_T}{dv}=p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\begin{cases}Gas,ideal\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T=0\\ l_v=p\end{cases}$$

$$h_{p5}-h_{p4}=-R.T.\left(\frac{1}{p_5}-\frac{1}{p_4}\right)=\frac{-R.T}{p_4}.\left(\frac{p_4}{p_5}-1\right)$$

$$\left.\begin{array}{l}p_5=\frac{N.R.T}{v_1}\\ p_4=\frac{N.R.T}{v_2}\end{array}\right\}\frac{p_5}{p_4}=\frac{v_2}{v_1}$$

$$h_{p5}-h_{p4}=\frac{-R.T}{p_4}.\left(\frac{v_1}{v_2}-1\right)=\frac{8{,}31.293}{3{,}3520791.10^5}.\left(\frac{5{,}2796059}{12{,}34819}-1\right)=\boxed{4{,}1579907.10^{-3}\,m^3/mol}$$

$$l_{v5}-l_{v4}=p_5-p_4=p_1-p_4=p_4.\left(\frac{p_1}{p_4}-1\right)=p_4.\left(\frac{v_2}{v_1}-1\right)=$$

$$=3{,}354.\left(\frac{12{,}34819}{5{,}2796059}-1\right)=\boxed{4{,}4879208bar}$$

$$\delta q=l_v.dv+c_v.dT$$

$$\frac{\delta q}{T}=ds=\frac{l_v.dv}{T}+\frac{c_v.dT}{T}$$

$$\alpha_S=\frac{1}{v}.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S$$

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_S=-\frac{c_v}{l_v}$$

$$\alpha_S=-\frac{1}{v}.\frac{c_v}{l_v}$$

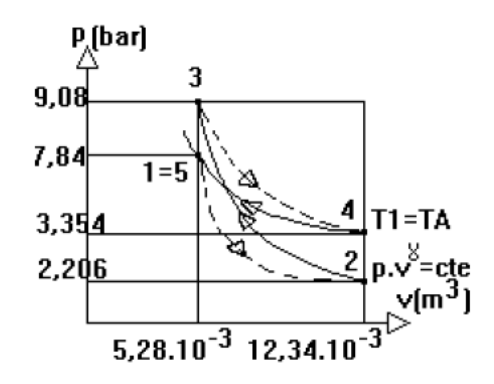
$$\left.\begin{aligned}\beta_S&=\frac{1}{p}.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\\ \frac{\delta q}{T}&=\frac{c_p.dT}{T}+\frac{h_p.dp}{T}=ds\end{aligned}\right\}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S=-\frac{c_p}{h_p}$$

$$\beta_S=-\frac{1}{p}.\frac{c_p}{h_p}$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\alpha_{S5}-\alpha_{S4}=c_v.\left(\frac{1}{v_5.l_{v5}}-\frac{1}{v_4.l_{v4}}\right)=c_v.\left(\frac{1}{p_5.v_5}-\frac{1}{p_4.v_4}\right)=\frac{c_v}{R}.\left(\frac{1}{T_5}-\frac{1}{T_4}\right)=0\\ &\beta_{S5}-\beta_{S4}=-\frac{1}{p_5}.\frac{5/2.R}{h_{p5}}-\left(-\frac{1}{p_4}.\frac{3/2.R}{h_{p4}}\right)=-\frac{1}{p_5}.\frac{5/2.R}{-R.T/p_5}+\frac{1}{p_4}.\frac{5/2.R}{-R.T/p_4}=0\end{aligned}}$$

Representación gráfica de todo el proceso:



6.5.- Un recipiente de 6m³ está lleno de agua saturada a 8 bar. Determinar el calor que tiene que ceder para que su presión baje a 2 bar, y la cantidad de líquido y vapor que hay al final.

Solución:

La cantidad de calor que tiene que ceder en el proceso lo calculamos a partir del Primer Principio de la Termodinámica en sistemas cerrados:

$$Q_{12} - \overset{o}{\cancel{W_{12}}} = U_2 - U_1 \quad \Rightarrow \quad Q_{12} = m(v_2 - v_1)$$

Las energías internas especificas de los estados inicial y final, las calculamos a partir de las tablas correspondientes:

$$\left.\begin{array}{l} p = 8\text{bar} \\ \text{vapor saturado} \end{array}\right\} \Rightarrow u_1 = u'' = 2.576{,}8\,\frac{kJ}{kg}$$

$$\left.\begin{array}{l} p = 2\text{bar} \\ \text{vapor saturado} \end{array}\right\} \Rightarrow u'_2 = 504{,}49\,\frac{kJ}{kg}$$

$$u''_2 = 2.529{,}5\,\frac{kJ}{kg}$$

$$U = m'u' + m''u''$$

$$u = \frac{U}{m} = \frac{m'}{m}\cdot u' + \frac{m''}{m}\cdot u'' = \frac{m'}{m'+m''}\cdot u' + \frac{m'}{m'+m''}\cdot u''$$

$$u = (1 - x)\cdot u' + x\cdot u'' = u' + x\cdot(u'' - u')$$

Luego:

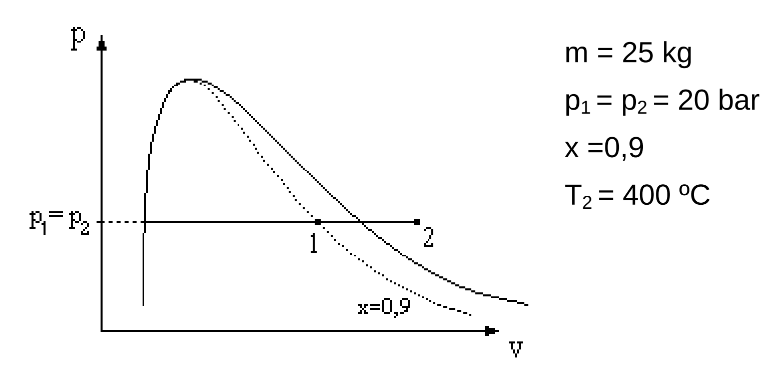
$$u_2 = u'_2 + x\cdot(u''_2 - u'_2) = 504{,}49 + 0{,}27\cdot(2.529{,}5 - 504{,}49) = 1.051{,}24\,\frac{kJ}{kg}$$

Finalmente:

$$Q_{12} = m\cdot(u_2 - u_1) = 24{,}958\cdot(1.051 - 2.576{,}8) = \boxed{-38.074{,}8\,\frac{kJ}{kg}}$$

Donde el signo menos, representa que el sentido del calor es de cesión del sistema al exterior a consta de un disminución de la energía interna del sistema.

6.6.- Calentamos 25 kg de vapor de agua desde presión constante de 20 bar y titulo 0,9 hasta 400 ºC. Calcular el calor aportado y el trabajo de expansión.



m = 25 kg

$p_1 = p_2 = 20$ bar

x =0,9

$T_2 = 400$ ºC

Solución:

Se trata de un proceso a presión constante. El estado inicial corresponde a un vapor húmedo de título 0,9. El estado final corresponde a un vapor a 20 bar y 400 ºC.

Como la temperatura de saturación correspondiente a la presión de 20 bar es de 212,4 ºC, el vapor en el estado final se encuentra en forma de vapor sobrecalentado ya que 400 ºC > 212,4 ºC. El trabajo de expansión será: :

$$W_{12} = \int_1^2 p dv = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot m \cdot (v_2 - v_1)$$

Calculamos los volúmenes a partir de las tablas correspondientes:

Tabla vapor sobrecalentado

$$\left. \begin{matrix} p = 20 bar \\ t = 400 ºC \end{matrix} \right\} \Rightarrow v_2 = 0,1512 \frac{m^3}{kg} \qquad u_2 = 2.945 \frac{kJ}{kg}$$

Tabla vapor húmedo

$$\left. \begin{matrix} p = 20 bar \\ t = 212,4 ºC \end{matrix} \right\} \Rightarrow v' = 1,1767 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \qquad v'' = 0,09963 \frac{m^3}{kg}$$

$$u' = 906,44 \frac{kJ}{kg} \qquad u'' = 2600,3 \frac{kJ}{kg}$$

$$v_1 = v' x \cdot (v'' - v') = 1,1767 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9 \cdot (0,09963 - 1,1767 \cdot 10^{-3}) = 0,08978 \frac{m^3}{kg}$$

Sustituyendo:

$$W_{12} = \int_1^2 pdv = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot m \cdot (v_2 - v_1)$$

$$= 20 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 25 \cdot (0{,}1512 - 0{,}08978) = \boxed{3.110{,}66\ kJ}$$

El calor aportado será:

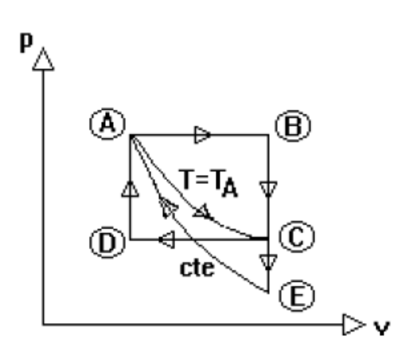
$$Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12} = m \cdot (u_2 - u_1) + W_{12}$$

$$u_1 = u' + x \cdot (u'' - u') = 906{,}44 + 0{,}9 \cdot (2600{,}3 - 906{,}44) = 2.430{,}914 \frac{kJ}{kg}$$

$$u_2 = 2.945{,}2 \frac{kJ}{kg}$$

$$\boxed{Q_{12} = 25 \cdot (2.945{,}2 - 2.430{,}914) + 3.110{,}66 = 15.967{,}8\ kJ}$$

6.7.- Un gas perfecto de coeficiente adiabático γ = 1,41 experimenta los procesos reversibles que se dibujan en el diagrama de la figura, siendo p_A = 1 atm, V_D = 10 l, T_A = 300 K, V_B = 15 l.
Calcular T_B, p_C, T_D, T_E y W_{ABCDA}, W_{AC}, W_{EA}, Q_{ACEA}.



Solución:

Escribamos todos los puntos, con sus coordenadas, conocidas o no.
A (p_A = 1 atm , V_A = 10 l , T_A = 300 K)
B (p_B = 1 atm , V_B = 15 l , T_B)
C (p_C , V_C = 15 l , T_C = 300 K)
D (p_D , V_D = 10 l , T_D)
E (p_E , V_E = 15 l , T_E)

La transformación AB es a presión cte (isóbara)

$$\frac{pv}{T}=\frac{p'v'}{T'} \quad \text{isóbara} \quad \frac{v}{T}=\frac{v'}{T'}; \quad \frac{10}{300}=\frac{15}{T_B}; \quad \boxed{T_B=450\,K}$$

La transformación AC es a temperatura cte (isoterma)

$$p.v = p'.v'; \quad 1.10 = p_c.15; \quad \boxed{p_c=\frac{2}{3}atm}$$

La transformación DA es a volumen cte (isócora)

$$\frac{p}{T}=\frac{p'}{T'}; \quad \frac{1}{300}=\frac{2/3}{T_D}; \quad \boxed{T_D=200\,K}$$

La transformación EA es adiabática (Q = 0)

$$T.v^{\gamma-1} = T'.v'^{\gamma-1}; \quad 300.10^{1,41-1} = T_E.15^{1,41-1}$$

$$W_{ABCDA}=\int_{VA}^{VB}p.dv+\int_{VB}^{VC}p.dv+\int_{VC}^{VD}p.dv+\int_{VD}^{VA}p.dv$$

Puesto que $V_B = V_C$ y $V_A = V_D$, resulta

$$\int_{VA}^{VB} p.dv \int_{VC}^{VD} pdv = (15-10).1-(15-10).2/3 = \boxed{5/3 atm.l}$$

$$W_{AC} = \int_{VA}^{VC} pdv = \int_{VA}^{VC} \frac{p_A.v_A}{v} dv = p_A.v_A \ln \frac{v_C}{v_A} = \boxed{4{,}05 atm.l}$$

$$W_{EA} = \int_{VE}^{VA} pdv = \int_{VE}^{VA} \frac{p_A.v_A{}^{\gamma}}{v} dv = \boxed{\frac{p_A.v_A - p_E.v_E}{1-\gamma}}$$

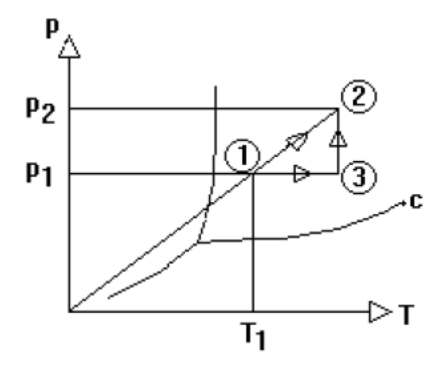
$$p_E = p_A.\left(\frac{v_A}{v_E}\right)^{\gamma} = 1.\left(\frac{10}{15}\right)^{1,4}$$

$Q_{ACEA} = W_{ACEA}$ (ya que se trata de un proceso cíclico)

$$\boxed{Q_{ACEA} = W_{AC} + W_{CA} = 0{,}31 atm.l}$$

6.8.- Se comprime mercurio líquido desde el estado 1 (p_1 , T_1) hasta una presión final p_2 según un proceso reversible caracterizado por la ecuación p= A.T, siendo A una constante. Suponiendo que los coeficientes térmicos del mercurio α y K_T podemos considerarlos constantes en la zona de estados a que nos referimos, determinar el trabajo específico de compresión y compararlo con el trabajo específico requerido si se hubiese comprimido hasta ese mismo estado final siguiendo un proceso reversible consistente en una isóbara y un isoterma.

Al calcular la integral para obtener la expresión del trabajo, se admitirá la aproximación de considerar el volumen específico que aparece en el integrando constante.



Solución:

El trabajo especifico siguiendo el proceso de ecuación p = AT será

$$W_{12} = \int_{V1}^{V2} p.dv = \int_1^2 p.\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p .dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .dp\right] = \int_1^2 (\alpha.pv.dT - K_T.pv.dp) =$$

$$\alpha.v.A.\frac{T_2^2 - T_1^2}{2} - K_T.v.\frac{p_2^2 - p_1^2}{2} = \frac{\alpha.v}{A}.\frac{p_2^2 - p_1^2}{2} - K_T.v.\frac{p_2^2 - p_1^2}{2} =$$

$$\boxed{W_{12} = v.\frac{p_2^2 - p_1^2}{2}\left(\frac{\alpha.T_1}{p_1} - K_T\right)}$$ ya que $A = p_1 / T_1$

El trabajo especifico a lo largo de la isobara será:

Isobara:

$$W_{13} = \int_{T1}^{T3} \alpha.pv.dT = v.p_1.\alpha.(T_2 - T_1) = \frac{\alpha.v.p_1}{A}.(p_2 - p_1) = v.T_1.\alpha.(p_2 - p_1)$$

y siguiendo a la isoterma:

Isoterma:

$$W_{32} = -\int_3^2 K_T.pv.dp = -K_T.v.\frac{p_2^2 - p_1^2}{2}$$

Y el total, la suma de ambos:

$$W_{13} + W_{32} = v.\frac{p_2^{\,2} - p_1^{\,2}}{2}.\left[\frac{2.T_1.\alpha}{p_2 + p_1} - K_T\right]$$

6.9.- Un hilo metálico, que en ausencia de tracción aplicada sobre el mismo, tiene una longitud L_0 , se somete de modo isotermo y reversible a una tracción que varía de F_1 a F_2.

Admitiendo que durante el proceso, tanto la sección S del hilo como el módulo de compresión isoterma Y se pueden considerar constantes, deducir una expresión general del trabajo en función de Y, de la sección del hilo S de la longitud del mismo, L y de la tracción aplicada.

Comprobar que parar tensiones suficientemente pequeñas, la expresión obtenida coincide con la que se obtiene suponiendo que la longitud del hilo permanece prácticamente constante durante el proceso.

Solución:

$$Y = \frac{L}{S}.\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T$$

L = L (F , T)

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T .dF + \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F .dT$$

Puesto que el proceso es isotermo

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T .dF$$

el trabajo elemental es $\delta W = -F.dL$, luego:

$$\delta W = -F.\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T .dF = -\frac{FL}{SY}.dF$$

De la definición de Y se tiene que

$$\left.\frac{dL}{L}\right]_T = \frac{1}{YS}.dF$$

que integrando nos queda $L = L_0.e^{F/YS}$ (ya que Y, S, se suponen constantes).

Por lo tanto $W = -\frac{L_0}{YS}.\int_{F1}^{F2} F.e^{F/YS}.dF$

integrando por partes, queda: $W = -L_0.e^{F2/YS}.(F_2 - YS) + L_0.e^{F1/YS}.(F_1 - YS)$

Como teníamos que:

$$W = -\frac{L}{YS}.F.dF \text{, integrando } \boxed{W = -\frac{L_0}{2.YS}(F_2^2 - F_1^2)}$$

entonces, para tensiones pequeñas, vemos que

$$e^{F2/YS} = 1 + F_2 / YS + \frac{1}{2}.\left(\frac{F_2}{YS}\right)^2 + \cdots$$

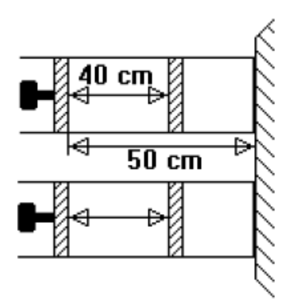
$$e^{F1/YS} = 1 + F_1 / YS + \frac{1}{2}.\left(\frac{F_1}{YS}\right)^2 + \cdots$$

$$\boxed{W = -L_0.\left(1 + \frac{F_2}{YS}\right)(F_2 - YS) + L_0.\left(1 + \frac{F_1}{YS}\right)(F_1 + YS) = \frac{-L_0}{2.YS}.\left(F_2{}^2 - F_1{}^2\right)}$$

como queríamos demostrar.

6.10.- Un vehículo ferroviario al incidir contra un parachoques neumático hace retroceder 40 cm los émbolos del mismo. Determinar la energía cinética de dicho vehículo y la presión y temperatura finales del aire.

El parachoques está formado por dos cilindros gemelos de 20 cm de diámetro y 50 cm de longitud. Se admitirá que el aire está inicialmente a la presión ambiental $P_1 = 1\ kp / cm^2$ y $t_1 = 20º\ C$ y que la compresión es adiabática reversible.



Solución:

El trabajo es una forma de energía que atraviesa los límites del sistema. Hay que calcular el aumento de energía interna. La relación entre presiones y volúmenes de los estado inicial y final del aire será:

$$p_1.v_1^{\ \gamma} = p_2.v_2^{\ \gamma}$$

$$1.(50.\pi.10^2) = p_2.(10.\pi.10^2); \quad \boxed{p_2 = 9{,}52\ kp/cm^2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}; \quad \boxed{T_2 = 557{,}7\ K}$$

$$v_1 = 2.50.\pi.10^2\ cm^3; \quad v_2 = 2.(50\text{-}40).\pi.10^2\ cm^3$$

Trabajo en una compresión adiabática:

$$W = \frac{p_1.v_1 - p_2.v_2}{\gamma - 1} = 2.\frac{1.(50.\pi.100) - 9{,}52.(10.\pi.100)}{0{,}4}.10^{-2} = -710kpm$$

El trabajo es el recibido por el sistema aire, luego el signo debe ser efectivamente negativo. Parte de este trabajo se realizado por la atmósfera, ya que ésta experimenta una expansión.

El trabajo que realiza la atmósfera es:

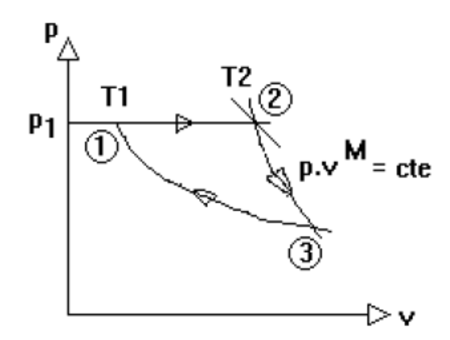
$$Wat = p_a.(v_1 - v_2) = 1.2.((50.\pi.100) - (10.\pi.100)).10^{-2} = -251{,}2\ kp.m$$

La energía cinética del vehículo es: $\boxed{710 - 251{,}2 = 458{,}8\ Kp.m}$

6.11.- Un dispositivo cilindro-pistón contiene en su interior N moles de un gas ideal monoatómico, inicialmente a la presión p_1 y temperatura T_1 . Se somete al gas al proceso reversible siguiente:

- expansión a p = cte hasta la temperatura T_2, seguida de
- expansión según la ley $p.v^M$ = cte, donde M es una cte mayor que l, hasta alcanzar la temperatura inicial T_1 y finalmente
- compresión isoterma hasta alcanzar la temperatura y presión iniciales.

Determinar el calor y el trabajo intercambiados, así como las variaciones de energía en cada uno de los proceso elementales y dibujar sobre un diagrama (p,v) el trabajo y el calor totales intercambiados por el gas en el proceso.



$$U = N.c_v.T+C \text{ (ecuación de estado energética)}$$

Solución:

1⇒2) $Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1$

$$W_{12} = \int_{v1}^{v2} p.dv = p_1.(v_2 - v_1) = NR.(T_2 - T_1)$$

$U_2 - U_1 = N.c_v.(T_2-T_1)$ $\qquad$ $Q_{12} = N.(c_v+R).(T_2-T_1)$

2⇒3) $Q_{23} - W_{23} = U_3 - U_2$

$$p.v^M = p_1.\ v_2^M = cte$$

$$= p_1.v_2^M.\frac{(v_3^{1-M} - v_2^{1-M})}{1-M} = p_1.v_2^M.\frac{(v_3^{1-M} - v_2^{1-M})}{1-M} = \frac{p_3.v_3 - p_1.v_2}{1-M} = \frac{NR}{1-M}.(T_1 - T_2)$$

$$U_3 - U_2 = U_1 - U_2 = N.c_v.(T_1-T_2)$$

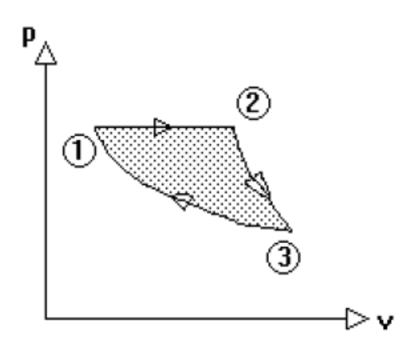
$$Q_{23} = N.(c_v + \frac{R}{1-M}).(T_1 - T_2)$$

3⇒1) $Q_{31} - W_{31} = 0$ ya que en el caso de un gas ideal, la energía interna depende de la temperatura únicamente, y 3⇒1 es un proceso isotermo.

$$\frac{p_3}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{M/(1-M)}$$

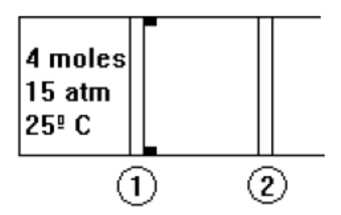
$$Q_{31} = W_{31} = NR.T_1.\ln\frac{v_1}{v_3} = NR.T_1.\ln\frac{p_3}{p_1} = NR.T_1.\frac{M}{1-M}.\ln\frac{T_2}{T_1}$$

En un diagrama (p,v), tanto el trabajo como la cantidad de calor intercambiados (especificos) estarán representados por el valor de la superficie del ciclo.



6.12.- Un cilindro provisto de un émbolo que se mantiene fijo gracias a una pestañas, contiene en su interior 4 moles de un gas ideal a 15 atm y 25º C, siendo la ecuación de estado energética del gas u = (5/2) RT + cte, viniendo u expresada en J/mol. En un momento dado se quitan las pestañas y el émbolo se desplaza bruscamente hasta alcanzar el equilibrio mecánico con la atmósfera, siendo la presión atmosférica p_a=1bar.

Calcular la temperatura final del gas y la variación de energía interna del mismo.



Solución:

$Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1$; $Q_{12} = 0$, ya que es un proceso muy rápido y se puede, por tanto, considerar que es adiabático.

$$W_{12} = \int_{v1}^{v2} p_{ext}.dv = p_a.(v_2 - v_1) = p_a.\left[\frac{NR.T_2}{p_a} - \frac{NR.T_1}{p_1}\right] = NR.T_1\left[\frac{T_2}{T_1} - \frac{p_a}{p_1}\right]$$

como $Q_{12} = 0$; $- W_{12} = U_2 - U_1$

$$U_2 - U_1 = \frac{5}{2}.NR.T_1.\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$$

Sustituyendo los valores obtenidos, resulta:

$$\frac{5}{2}.\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) = \frac{p_a}{p_1} - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{T_2 = 2/7.T_1.\left(\frac{p_a}{p_1} + \frac{5}{2}\right) = 219K}$$

$$\boxed{U_2 - U_1 = 5/2.NR.(T_2 - T_1) = -6565J}$$

6.13.- Se comprimen M Kg de agua líquida desde el estado 1 (p_1 , T_1) hasta una presión final p_2 según un proceso reversible isotermo. Admitiendo que en la zona de estados a la que nos referimos, los coeficientes térmicos del agua α y K_T son constantes:

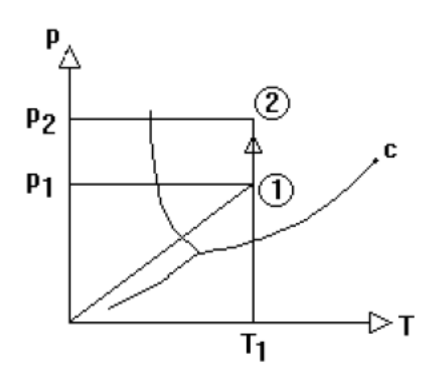
1) Determinar el trabajo de compresión:

a) de modo exacto

b) considerando que, al realizar la integración para obtener el valor del trabajo, el volumen específico es constante.

2) Determinar el trabajo que se requeriría si la compresión entre los mismos estados inicial y final se realizase según un proceso reversible que constase de las etapas siguientes:
una compresión según el proceso p == K.T, donde K es una constante, hasta alcanzar la curva límite inferior, seguida de una isócora hasta la presión p_2 y finalmente una isóbara hasta el mismo estado final.

3) Para M = 0,7, siendo la presión, temperatura y volumen específico del agua en el estado inicial p_1 = 1 atm, t_1 = 20º C y v_1 = 1,002 cm^3/g respectivamente la presión del estado final p_2 = 80 atm y para los valores de los coeficientes térmicos K_T = $4{,}6\times10^{-5}$ atm^{-1} y $\alpha = 2\times10^{-4}$ K^{-1}, contestar a las preguntas 1-a y 1-b.



Solución:

1-a)

$$W_{12} = \int_{v1}^{v2} p.dv$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .dp$$

$$K_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Como es a T constante:

$$W_{12} = \int_{p1}^{p2} p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .dp$$

$$W_{12} = -\int_{p1}^{p2} pv.K_T.dp = -K_T.v_1.e^{K_T.p1}.\int_{p1}^{p2} p.e^{-K_T.p}dp$$

ya que $\quad dv_T = -v.K_T.dp; \left.\frac{dv}{v}\right]_T = -K_T.dp; v = v_1.e^{-K_T(p-p1)}$

Para calcular la integral, procedemos de la manera siguiente:

$$p = u; du = dp$$

$$e^{-K_T.p}dp = dv; v = -\frac{1}{K_T}.e^{-K_T.p}$$

$$\int_{p1}^{p2} p.e^{-K_T.p}dp = -\left[\frac{1}{K_T}.p.e^{-K_T.p}\right]_{p1}^{p2} - \int_{p1}^{p2} -\frac{1}{K_T}.e^{-K_T.p}dp =$$

$$= -\frac{1}{K_T}.\left[p_2.e^{-K_T.p_2} - p1.e^{-K_T.p_1}\right] - \frac{1}{K_T{}^2}.\left[e^{-K_T.p}{}_2 - e^{-KTp_1}\right]$$

$$W_{12} = v_1.p_2.e^{K_T(p1-p2)} - p_1.v_1 + \frac{1}{K_T}.v_1.e^{K_T(p1-p2)} - \frac{1}{K_T}.v_1$$

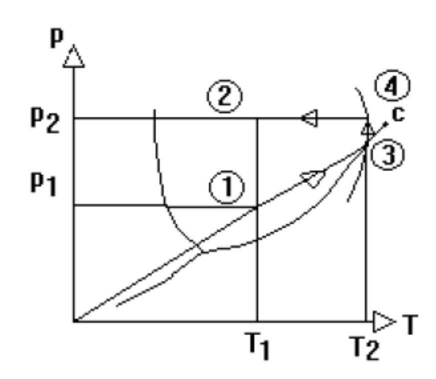
$$W_{12} = e^{K_T(p1-p2)}v_1.\left(p_2 + \frac{1}{K_T}\right) - v_1.\left(p_1 + \frac{1}{K_T}\right)$$

$$W_{12} = M.W_{12}$$

1-b)

$$W_{12} = -\int_{v1}^{v2} p.v.K_T.dp = -K_T.v_1.\frac{p_2{}^2 - p_1{}^2}{2}$$

$$W_{12}'' = W_{13} + W_{34} + W_{42}$$



siendo W34 = 0, por tratarse de una transformación isócora. De modo que:

$$W_{12}'' = M.(W_{13} + W_{42})$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.dp = v.\alpha.dT - v.K_T.dp$$

$$W_{13} = \int_{v1}^{v3} p.dv = \int_{1}^{3} (\alpha.p.v.dT - K_T.p.v.dp) = \int_{T1}^{T3} \alpha.K.v.T.dT - \int_{p4}^{p3} K_T.p.v.dp =$$

$$= \alpha.v.K\frac{T_3^{\ 2} - T_1^{\ 2}}{2} - K_T.v\frac{p_3^{\ 2} - p_1^{\ 2}}{2} = \frac{\alpha.v}{K}.\frac{p_3^{\ 2} - p_1^{\ 2}}{2} - K_T.v\frac{p_3^{\ 2} - p_1^{\ 2}}{2} = v.\frac{p_3^{\ 2} - p_1^{\ 2}}{2}.\left(\frac{\alpha.T_1}{p_1} - K_T\right)$$

$$W_{42} = \int_{v4}^{v2} p.dv = \alpha.p_2.v.(T_1 - T_4) = p_2.\alpha.v.T_1.\left(1 - \frac{T_4}{T_1}\right)$$

$$W''_{12} = W_{13} + W_{42} = v.\frac{p_3^{\ 2} - p_1^{\ 2}}{2}.\left(\alpha.\frac{T_1}{p_1} - K_T\right) + \alpha.p_2.v.T_1.\left(1 - \frac{T_4}{T_1}\right)$$

3)

$$W_{12} = \exp\left[4{,}6.10^{-5}.(1-80)\right]1{,}002.10^{-3}.\left(80 + \frac{1}{4{,}6.10^{-5}}\right)1{,}013.10^{5} - 1{,}002.10^{-3}.\left(1 + \frac{1}{4{,}6.10^{-5}}\right)1{,}013.10^{5} =$$
$$= \boxed{-14{,}91 J/Kg}$$

$$W_{12} = M.W_{12} = 0{,}7.(-14{,}91) = \boxed{-10{,}44J}$$

$$W''_{12} = -4{,}6.10^{5}\frac{1}{atm}.1{,}002.10^{-3}.\frac{80^2 - 1^2}{2}atm^2.\frac{1{,}013.10^5 N/m^2}{1atm} = \boxed{-14{,}935J/Kg}$$

$$W''_{12} = M.W'_{12} = 0{,}7.(-14{,}935) = \boxed{-10{,}451J}$$

Obsérvese que el resultado es prácticamente el mismo que en el caso anterior, siendo el error relativo obtenido con la simplificación hecha:

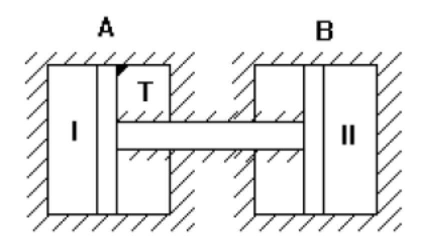
$$\varepsilon = \frac{|W'_{12} - W_{12}|}{|W_{12}|} = 0{,}11\%$$

6.14.- Dos cilindros A y B, de paredes adiabáticas, contienen dos gases I y II respectivamente, siendo la presión en I inicialmente superior a la de II. (Véase figura adjunta).

Los pistones y el eje de conexión son buenos conductores del calor y se puede suponer que sus masas son despreciables. Se quita el tope T y una vez que las oscilaciones han cesado, el sistema alcanza el equilibrio. Considerando que no existe variación de la energía interna ni en las paredes del cilindro A ni del B, demostrar los correspondientes balances de energía en dichas paredes y en los dos gases, que se ha de verificar.

$$\Delta U_I + \Delta U_{II} = 0$$

Siendo ΔU_I y ΔU_{II} la variación de energía interna en el gas I y II respectivamente.



Solución:

Aplicando el Primer Principio a las paredes A y B y sabiendo que la variación de energía interna de ambas es nula, resulta:

$$\text{Pared A: } Q_A - W_A = \Delta U_A = 0; Q_A = W_A$$

$$\text{Pared B: } Q_B - W_B = \Delta U_B = 0; Q_B = W_B$$

El trabajo de rozamiento que intercambian las paredes se convierte en calor que va a parar a los gases I y II, ya que las paredes son adiabáticas y las masas de los pistones y eje de conexión despreciables. Aplicando el Primer Principio al gas I, se tiene:

$$Q_1 - W_1 = \Delta U_1 \qquad (1)$$

Llamando Q_{I-II} al calor cedido del gas I al II, el calor total cedido al gas I es:

$$Q_I = -Q_{I_II} - Q_A$$

Igualmente, del trabajo cedido por el gas I, W_I, parte va a parar al gas II, $-W_{II}$, y el resto a la pared A, $-W_A$, y B, $-W_B$. Por tanto:

$$W_1 = -W_{II} - W_A - W_B$$

Sustituyendo en (1) resulta:

$$-Q_{I-II}-Q_A+W_{II}+W_A+W_B=\Delta U_1$$

y como Q_A=W_A, queda:

$$\Delta U_1=-Q_{I-II}+W_{II}+W_B \qquad (2)$$

Haciendo un balance de energía en el gas II, resulta:

$$Q_{II}-W_{II}=\Delta U_{II}\ ; \qquad \text{y como}\quad Q_{II}=Q_{I-II}-Q_B \quad \text{y} \qquad Q_B=W_B \quad \text{se tiene}$$

$$\Delta U_{II}=Q_{I-II}-W_B-W_{II}\,(3)$$

Sumando las expresiones (2) y (3) se obtiene finalmente

$$\boxed{\Delta U_I+\Delta U_{II}=0}$$

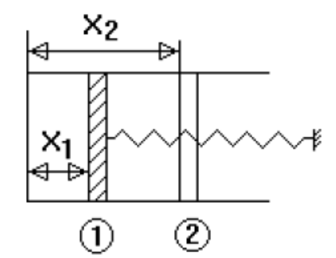
que era lo que queríamos demostrar.

6.15.- Un cilindro con su correspondiente émbolo, que se desplaza sin rozamientos, contiene en su interior 10 moles de un gas perfecto a la presión p_1 = 5 bar y a la temperatura T_1 = 300 K. El émbolo está ligado por su cara externa a un muelle, de forma que cuando el émbolo está en contacto con el fondo del cilindro, el muelle está sin tensión, siendo la fuerza del muelle proporcional al desplazamiento del émbolo. Se suministra calor al gas, de forma que éste experimenta un proceso cuasi-estático, hasta que el volumen final sea 3/2 del inicial. Suponiendo que la ecuación de estado energética del gas es u = 20 T + K, viniendo u expresado en J/mol, y donde K es una constante y siendo la presión atmosférica p_a = 1 bar.

Determinar:

1) La presión y temperatura finales del gas.
2) La energía almacenada en el muelle durante el proceso.
3) El calor transmitido al gas en el proceso.

Sección recta del cilindro-émbolo S = 1 dm^2

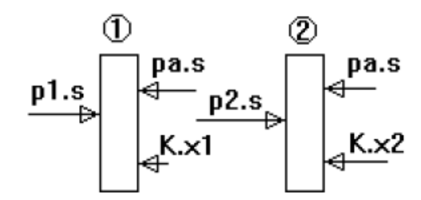


Solución:

1) N = 10 moles
p_1 = 5 bar
T_1 = 300K

$$v_1 = \frac{NR.T_1}{p_1} = \frac{10x8{,}3x300}{5x10^5} = v_1 = 0{,}05m^3$$

Como el proceso es cuasi-estático, no existe aceleración del émbolo. Expresamos el equilibrio de las fuerzas resultantes que actúan sobre el émbolo en las posiciones 1 y 2, debidas a las acciones del gas del interior, de la atmósfera y del resorte:



En 1: $(p_1 - p_a).S = K.x_1$ En 2: $(p_2 - p_a).S = K.x_2$

Dividiendo ambas expresiones:

$$\frac{p_2 - p_a}{p_1 - p_a} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{3}{2}$$

$$p_2 = p_a + \frac{3}{2}(p_1 - p_a) = 1bar + \frac{3}{2}(5-1)bar = \boxed{7bar}$$

$$\left.\begin{array}{l} p_1.v_1 = N.R.T_1 \\ p_2.v_2 = N.R.T_2 \end{array}\right\} T_2 = T_1.\frac{p_2}{p_1}.\frac{v_2}{v_1} = 300.\frac{7}{5}.\frac{3}{2} = \boxed{630K}$$

b) La energía almacenada por el muelle será:

$$E = \int_{x1}^{v2} K.x.dx = \frac{K}{2}.(x_2^2 - x_1^2) = \frac{K.x_1^2}{2}.\left(\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 - 1\right) = \frac{K.x_1^2}{2}.\left(\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 - 1\right) =$$

$$= \frac{(p_1 - p_a).s}{2}.\frac{v1}{s}.\left(\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 - 1\right) = \frac{1}{2}.4x10^5 x0{,}05((3/2)^2 - 1) = \boxed{12{,}5KJ}$$

c) El calor transmitido lo calculamos aplicando el Primer Principio al gas:

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U$$

$$W_{12} = \int_{v1}^{v2} p.dv = \int_{v1}^{v2}\left(p_a + \frac{K.x}{s}\right)dv = \int_{v1}^{v2} p_a.dv + \int_{x1}^{x2} K.x.dx = p_a.(v_2 - v_1) + \Delta E =$$

$$= p_a.v_1.(v2/v1 - 1) + \Delta E = 15KJ$$

$$N_{20}.(T_2 - T_1) = 66KJ = \Delta U$$

Por tanto: $\boxed{Q_{12} = 15 + 66 = 81KJ}$

Consideramos ahora la existencia de una fuerza de rozamiento constante de 800N entre el émbolo y el cilindro que, naturalmente, se opone a su desplazamiento relativo. Determinar el calor que habría que suministrar al gas para que éste alcanzase el mismo estado final que es el caso anterior, siendo igualmente cuasi-estático el proceso experimentado por el gas, y suponiendo que el 40% del calor generado por efecto del rozamiento es transmitido al exterior.

$$Q'_{12} - W'_{12} = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$W'_{12} = \int_{v1}^{v2} p_a.dv + \Delta E + \int_{x1}^{x2} F_r.dx = W_{12} + F_r.(x_2 - x_1)$$

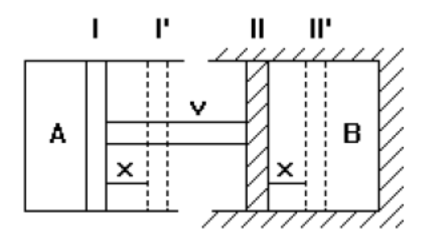
$$W_r = F_r.(x_2 - x_1) = 1250J$$

Puesto que la variación de energía interna del gas es la misma y un 60% del calor generado por el rozamiento va a parar al gas, se tiene:

$$Q'^{\,ext}_{12} = \Delta U + W_{12} + 0{,}4.W_r = Q_{12} + 0{,}4.W_r = \boxed{81{,}5KJ}$$

6.16.- El cilindro A y su émbolo son diatérmanos mientras que el cilindro B y su émbolo son adiabáticos. Los émbolos de ambos cilindros se mueven sin rozamiento, tienen igual superficie y están rigidamente unidos por el vástago v. Los dos cilindros contienen inicialmente volumenes iguales V_0 del mismo gas ideal de coeficiente adiabático γ a la misma presión p_0 .

Se pide determinar en función de p_0 , V_0 , γ y Q la presión final de equilibrio en ambos cilindros, si el gas contenido en el cilindro absorbe una cantidad de calor Q de la atmósfera.



(x) volumen que se desplazan ambos émbolos

Solución:

$$I: Q = U_{I'} - U_I + W_{I,I'};$$

$$Q = \frac{p.(v_O + x) - p_O.v_O}{\gamma - 1} + \int_I^{I'} p_a.dv + W_{I,I'}{}^V ; \int_I^{I'} p.dv = p_a.x + W_{I,I'}{}^V$$

$$Q = \frac{p.(v_O + x) - p_O.v_O}{\gamma - 1} + p_a.x + W_{I,I'}{}^V ;(1)$$

$$II: 0 = U_{II'} - U_{II} + W_{II,II'}$$

$$0 = \frac{p.(v_O - x) - p_O.v_O}{\gamma - 1} + \int_{II}^{II'} p_a.dv + W_{II,II'}{}^V ;(2)$$

$$\int_{II}^{II'} p.dv = +p_a.(-x) + W_{II,II'}{}^V$$

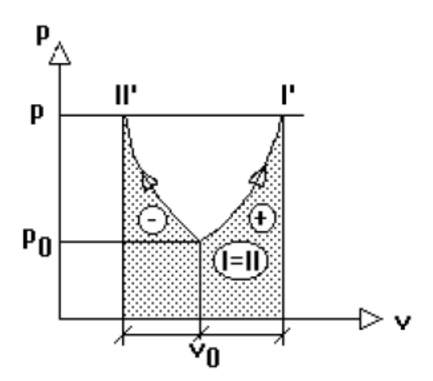
El trabajo $W_{II,II'}{}^V$, es el mismo que el trabajo $W_{I,I'}{}^V$, pero de signo contrario. Luego si sumamos estas dos igualdades (1) y (2) obtendremos:

$$Q = \frac{p.(v_O + x) - p_O.v_O}{\gamma - 1} + - \frac{p.(v_O - x) - p_O.v_O}{\gamma - 1}$$

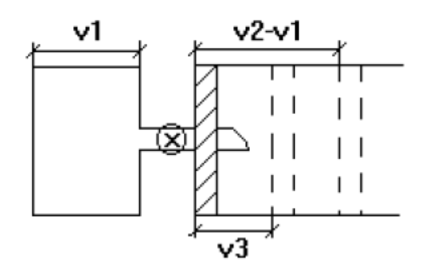
Despejando p, resulta:

$$\boxed{p = p_O + \frac{Q.(\gamma - 1)}{2.v_O}}$$

La representación en el diagrama (p,v) de los procesos del gas en A y B sería:

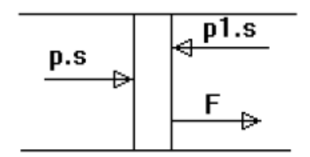


6.17.- En un recipiente de V_1 = 50 l dentro del cual la presión es la atmósfera exterior (760 mm de Hg), se hace el vacío hasta p_2 = 0,01 atmósferas. Determinar el trabajo necesario para ello, si el proceso de vaciado es reversible e isotérmico.



Solución:

Abrimos la llave y expansionamos siguiendo la isoterma T_a hasta la presión p_2. Luego cerramos la llave. El volumen que tenemos en 2 lo comprimimos a la misma temperatura hasta alcanzar la presión inicial. El trabajo necesario para hacer el vacío es la suma del trabajo en la expansión y compresión. Siendo S la superficie del émbolo y como $p < p_1$.



$$p.S + F = p_1.S$$
$$F = p_1.S - p.S$$

Para un desplazamiento dx el trabajo elemental de la fuerza es:

$$F.dx = p_1.S.dx - p.S.dx = p_1.dv - p.dv = (p_1 - p).dv$$

El trabajo que realiza la fuerza F para desplazar el émbolo hasta que la presión final sea p_2 es:

$$W' = \int_{V1}^{V2} F.dx = \int_{V1}^{V2} (p_1 - p).dv = p_1.(v_2 - v_1) - \int_1^2 \frac{p_1.v_1}{v}.dv = p_1.(v_2 - v_1) - p_1.v_1.\int_1^2 \frac{dv}{v} =$$
$$= p_1.(v_2 - v_1) - p_1.v_1.\ln\frac{v_2}{v_1} = p_1.(v_2 - v_1) - p_1.v_1.\ln\frac{p_1}{p_2}$$

Parte de este trabajo puede ser recuperado. En efecto, una vez cerrada la válvula, el gas que ocupa el recinto de la derecha puede ser comprimido por vía isoterma hasta alcanzar la presión inicial p_1. Ese trabajo es:

$$W''=p_1.(v_3-(v_2-v_1))+p_2.(v_2-v_1).\ln\frac{p_1}{p_2}$$

Trabajo total:

$$W_T=W'+W''=p_1.v_3-p_2.v_1.\ln\frac{p_1}{p_2}$$

Teniendo en cuenta que v_3 es:

$$(v_2-v_1).p_2=v_3.p_1;v_3=(v_2-v_1).\frac{p_2}{p_1}$$

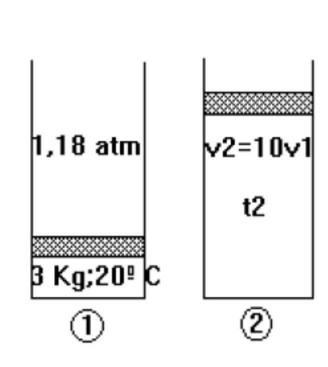
resulta:

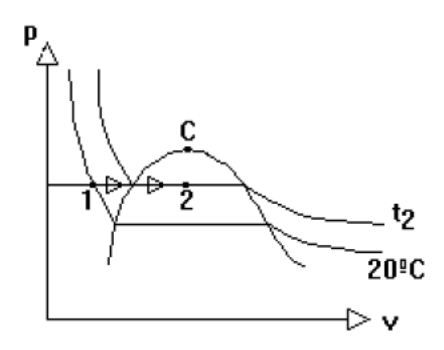
$$W_T=p_2.v_2-p_2.v_1-p_2.v_1.\ln\frac{p_1}{p_2}=v_1.(p_1-p_2)-p_2.v_1.\ln\frac{p_1}{p_2}=\boxed{487{,}7\,kp.m}$$

6.18.- En un dispositivo cilindro-émbolo colocado en posición vertical, se encuentran 3 kg de agua inicialmente a 20º C. La masa del émbolo es de 5 kg y su diámetro de 20cm, siendo la presión del aire sobre la cara externa del émbolo de 1,18 atm. Se suministra calor al agua, hasta que la altura del émbolo sobre el fondo del cilindro sea 10 veces la inicial.

1) Determinar el calor y trabajo intercambiados por el agua, considerando que no existe rozamiento en el desplazamiento del émbolo sobre el cilindro.

2) Determinar también el trabajo y el calor que intercambiarían esos 3 kg de agua si se expansionasen según un proceso isotermo y reversible, desde el mismo estado inicial hasta el mismo volumen final que en el caso anterior.





Solución:

1)

$$v_1 = v'(20^oC) = 1{,}0018 dm^3/Kg$$

$$v_2 = 10{,}018 dm^3/Kg$$

$$p_e = 1{,}18 + \frac{5.9{,}8}{\pi.0{,}1^2}.10^{-5} = 1{,}19 bar$$

$$W = p_e.\Delta v = 1{,}19x10^5 x9x3x1{,}0018x10^{-3} = \boxed{3219J}$$

Comprobamos que a la presión de 1,19 bar y siendo el volumen específico de 10,018 dm^3/Kg el agua se encuentra en el estado de vapor húmedo.

$$\left.\begin{array}{l} v'(1{,}19bar) = 1{,}047.10^{-3} m^3/Kg \\ v''(1{,}19bar) = 1{,}419 m^3/Kg \end{array}\right\} v' < v_2 < v''$$

$$v_2 = v' + x_2.(v'' - v')$$

$$x_2 = 6{,}33.10^{-3}$$

Calculamos ahora el calor intercambiado:

$$Q - W = \Delta U; (1)$$

$$\Delta U = m.\Delta u$$

$$u_1 = u'(20^oC)$$

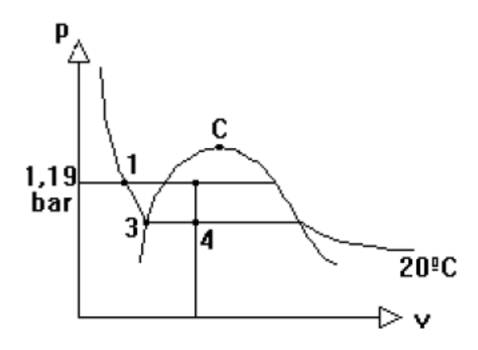
$$u' = h' - p.v' = 83{,}9 KJ/Kg$$

$$u_2 = u' + x.(u'' - u') = 440{,}2 + 6{,}33.10^{-3}.2071 = 453{,}3 KJ/Kg$$

(de las tablas del agua saturada a 1,19 bar): $\Delta u = 369{,}4 KJ/Kg$

Por tanto: $\Delta U = 3Kg.369{,}4KJ/Kg = 1108{,}2KJ$

Sustituyendo en (1) los valores de W y ΔU:



$$\boxed{\begin{aligned}&Q = 1111{,}4KJ\\&W_{13} = p.\Delta V = 0;(\Delta V = 0)\\&W_{34} = p_3.\Delta V\\&p_3 = p_1(20^{o}C) = 0{,}023bar\\&W_{34} = 0{,}023.10^5.9.3.1{,}0018.10^{-3} = 62{,}2J\\&W = W_{13} + W_{34} = 62{,}2J\end{aligned}}$$

Calculamos el título en el estado 4:

$$10{,}018.10^{-3} = 1{,}0018.10^{-3} + x_4.(57{,}84 - 1{,}0018.10^{-3}) \rightarrow x_4 = 1{,}55.10^{-4}$$
$$u_4 - u_1 = u' + x_4.(u'' - u') - u_1$$

Puesto que consideramos el líquido como incompresible, los estado 3 y 1 tienen la misma energía interna al estar sobre la isoterma de 20ºC, luego $u' = u_1$. Por tanto:

$$\Delta U = 3.(u_2 - u_1) = 3.1{,}55.10^{-4}.(2405{,}1 - 83{,}9) = \boxed{1{,}08J}$$
$$Q - W = \Delta U; Q = W + \Delta U = \boxed{63{,}3J}$$

6.19.- Un dispositivo cilindro-émbolo colocado en posición vertical y de superficies adiabáticas contiene 1 kg de agua a la temperatura de 15º C. El área de la sección transversal de émbolo es de 0,1 m^2 y la presión total ejercida sobre el agua, consecuencia del peso del émbolo y la presión atmosférica, es de 7 bar. En el fondo del cilindro se ha colocado una resistencia eléctrica conectada a través de un interruptor a una batería, de manera que cuando se cierra el circuito, la resistencia se caliente y la potencia disipada es de 500 W.

Una vez cerrado el circuito, determinar el tiempo que transcurre hasta que el pistón se eleva la altura de 1 metro.

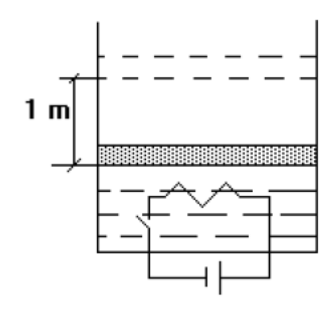
Solución:

De las tablas del agua líquida:

p = 7 bar		
t (ºC)	v (dm^3/Kg)	h (KJ/Kg)
15	1,001	62,9

De las tablas del agua saturada:

t (ºC)	p (bar)	v' (dm^3/Kg)	v'' (m^3/Kg)	h' (KJ/Kg)	h'' (KJ/Kg)
165	7	1,108	0,273	697	2763



$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U$$

Por ser adiabático:

$$Q_{12} = 0$$

$$W_{12} = \int_1^2 p_e.dv - |W_{R12}|$$

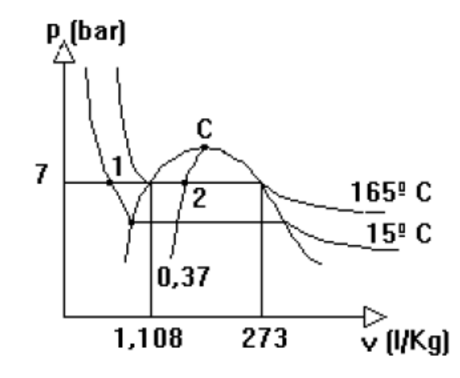
$$|W_{R12}| = 0{,}5.t(KW)(t = sg)$$

$$\int_{v1}^{v2} p_e.dv = p_e.(v_2 - v_1) = p_e.\Delta V$$

Estudiaremos el incremento de volumen:

$$v = 1{,}001 dm^3 / Kg \Rightarrow v_1 = 1{,}001 dm^3$$
$$v_2 = v_1 + \Delta V; \Delta V = S.(x_2 - x_1) = 0{,}1.x1 = 0{,}1 m^3$$
$$v_2 = 0{,}1 + 1{,}001x10^{-3} = 0{,}101 m^3 \Rightarrow v_2 = 0{,}101 m^3 / Kg$$

Por tanto: $p_e.\Delta V = 7.10^5 x0{,}101 = 70KJ$



Calculamos el título del vapor húmedo 2:

$$v_2 = v' + x_2.(v'' - v')$$
$$x_2 = \frac{0{,}101 - 1{,}108x10^{-3}}{0{,}273 - 1{,}018x10^{-3}} = \frac{0{,}101}{0{,}273} = 0{,}37$$

Ahora procedemos a calcular las energías internas en 1 y 2:

$$u_1 = h_1 - p.v_1 = 62{,}9KJ/Kg - 7x10^5 N/m^2 x1{,}001x10^{-3} m^3 / Kg.\frac{1KJ}{10^3 J} = 62{,}20KJ/Kg$$
$$U_1 = 62{,}20KJ$$
$$u_2 = h_2 - p.v_2$$
$$h_2 = \frac{H_2}{m' + m''} = \frac{m'.h'}{m' + m''} + \frac{m''}{m' + m''}.h'' = (1 - x_2).h' + x_2.h''$$
$$h_2 = h' + x_2.(h'' - h')$$
$$h_2 = 697 + 0{,}37.(2763 - 697) = 1461{,}42KJ/Kg$$
$$H_2 = 1461{,}42KJ$$
$$u_2 = 1461{,}42 - 7.10^5 x0{,}101x10^{-3} = 1390{,}72KJ/Kg$$
$$U_2 = 1390KJ$$
$$\Delta U = 1328{,}5KJ$$

Volviendo a la ecuación del balance de energía interna resulta:

$$-70 + 0{,}5.t = 1328{,}5 \Rightarrow \boxed{t = 46{,}6 min}$$

6.20.- Una masa de 0,5 kg de H_2O a la temperatura de 130º C y a la presión de 10 bar, se calienta reversiblemente y de forma isobárica hasta una temperatura final de 200º C. A continuación, se enfría según un proceso isócoro reversible hasta una presión final de 2 bar. Determinar el calor y el trabajo intercambiados en cada uno de los procesos.

Solución:

De las tablas del agua saturada:

t (ºC)	p (bar)	v' (dm^3/Kg)	v'' (m^3/Kg)	u' (KJ/Kg)	u'' (KJ/Kg)
180	10				
120	2	1,06	0,866	505	2530

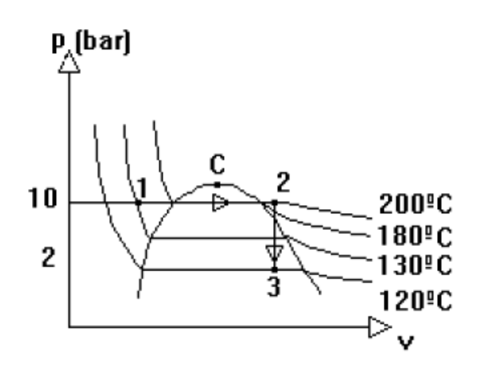
De las tablas de vapor recalentado:

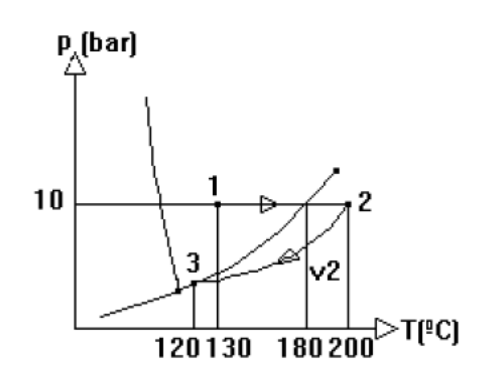
p = 10 bar		
t (ºC)	v (m^3/kg)	h (KJ/Kg)
200	0,206	2829

De las tablas del agua líquida:

p = 10 bar		
t (ºC)	v (dm^3/kg)	u (KJ/Kg)
130	1,07	546

A 10 bar la temperatura de saturación es de 180º C luego el agua inicialmente es líquido comprimido. Al finalizar el calentamiento isobárico el agua es vapor recalentado ya que a esa presión la temperatura de saturación es de 180º C.





A continuación analizamos cada una de las partes del proceso 1-2:

$$Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1$$
$$q_{12} - w_{12} = u_2 - u_1$$
$$w_{12} = \int_1^2 p.dv = p.(v_2 - v_1) = 10x10^5 N/m^2.(0,206 - 107x10^{-3})m^3/Kg = 204,9KJ/Kg$$
$$u_1 = 546KJ/Kg$$
$$u_2 = h_2 - p.v_2 = 2829 - 10x10^2 x0,206 = 2623KJ/Kg$$
$$q_{12} = (2623 - 546) + 204,9 = 2281,9KJ/Kg$$
$$Q_{12} = q_{12}.m = 2281,9x0,5 = \boxed{1140,95KJ}$$
$$W_{12} = w_{12}.m = \boxed{102,45KJ}$$

Proceso 2-3. Por tratarse de un enfriamiento isócoro: $v_2 = v_3 = 0,206m^3/Kg$
Comprobamos que el estado 3 es vapor húmedo ya que en efecto v' < v_3 < v''.
Calculamos el titulo de ese vapor.

$$v_3 = v' + x_3.(v'' - v')$$
$$0,206 = 1,06x10^{-3} + x_3.(0,886 - 1,06x10^{-3})$$
$$x_3 = 0,23$$

Balance de energía en el proceso 2-3:

$$q_{23} - w_{23} = u_3 - u_2$$
$$w_{23} = \int_2^3 p.dv = 0; dv = 0$$
$$u_3 = u' + x_3.(u'' - u') = 505 + 0,23.(2530 - 505) = 970,75KJ/Kg$$
$$q_{23} = u_3 - u_2 = 970,75 - 2623 = -1652,25KJ/Kg$$
$$Q_{23} = q_{23}.m = \boxed{-826,12KJ}$$
$$\boxed{W_{23} = 0}$$

6.21.- Se trata de inflar, por medio de un compresor, un neumático a presión manométrica de 2,46 kp/cm^2 (exceso de presión sobre la atmósfera). La atmósfera, así como el aire que inicialmente llena el neumático, están a la presión p= 1,012 Kp/cm^2 y t= 16ºC. El volumen invariable del neumático es 28,3 litros. Se supone:

a) que el aire es una mezcla 20% de O_2 y 80% de N_2 en volumen y que se comporta como un gas perfectamente biatómico

b) que el proceso es adiabático reversible.

Se pide:

1) Temperatura final del aire en el interior del neumático, expresada en ºC y en ºF.

2) Masa (en gramos) del aire contenido en el neumático, antes y después del inflado.

3) Trabajo gastado en el inflado, en kilográmetros (téngase en cuenta la atmósfera).

4) Valor final de la presión si, una vez terminado el inflado, la temperatura del aire del interior del neumático desciende nuevamente a su valor inicial.

Datos:

P_M del O_2 = 32, P_M del N_2 = 28, 1atm = 1,033 Kg/cm^2 , 1J = 0,24 cal

Exponente adiabático de un gas biatómico γ = 1,4

Nota: El inflado se supone que se hace de una sola "embolada".

Solución:

1)

$$\left.\begin{aligned} p_i.v_i^{\gamma} &= p_f.v_f^{\gamma} \\ \frac{p_i.v_i}{T_i} &= \frac{p_f.v_f}{T_f} \end{aligned}\right\} \frac{T_i^{\gamma}}{p_i^{\gamma-1}} = \frac{T_f^{\gamma}}{p_f^{\gamma-1}}; T_f = T_i.\left(\frac{p_f}{p_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_f = 289.\frac{3,472}{1,012}^{\frac{0,4}{1,4}} = 411,02K$$

$$t_F(^{\circ}C) = 411,02 - 273,15 = \boxed{137,87}$$

$$t_F(^{\circ}F) = 32 + \frac{9}{5}.t_F(^{\circ}C) = \boxed{280,17}$$

2)

$$N_1 = \frac{p_1.v_1}{R.T_1} = \frac{1,012.10^4.9,8.28,3.10^{-3}}{8,314.289} = 1,17$$

$$N_2 = \frac{p_2.v_2}{R.T_2} = \frac{3,472.10^4.9,8.28,3.10^{-3}}{8,314.411,02} = 2,82$$

$$m_1 = 1,17.(0,2..32 + 0,8.28) = \boxed{3,7g}$$

$$m_2 = 2,82.(0,2..32 + 0,8.28) = \boxed{81,22g}$$

3) Q-W = ΔU como es adiabático el calor intercambiado es cero.

$$W = \Delta U; U = N.c_v.T = c_v.\frac{p.v}{R} = \frac{p.v}{\frac{c_p - c_v}{c_v}} = \frac{p.v}{\gamma - 1}$$

$$-W = \frac{p_2.v_2}{\gamma-1} - \frac{p_1.(v_1 + v_A)}{\gamma-1} = \frac{p_2.v_1}{\gamma-1} - \frac{p_1.(v_1 + v_A)}{\gamma-1}$$

Vamos a hallar lo que vale V_A.

$$p_1.(v_1 + v_A)^\gamma = p_2.v_1{}^\gamma$$

$$v_1 + v_A = v_1.\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 28{,}3.\frac{3{,}472}{1{,}012}^{\frac{1}{1{,}4}} = 68{,}27l$$

$$-W = \frac{3{,}472.28{,}3 - 1{,}012.68{,}27}{0{,}4}.10^4.10^{-3} = 729{,}21 Kp.m$$

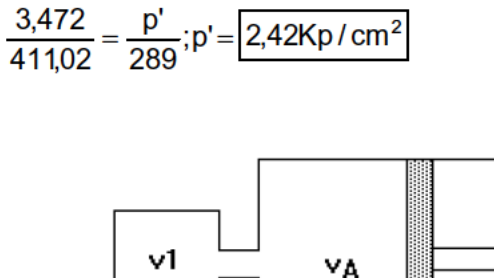
$$W_{atm} = 1{,}033.10^4.v_A = 1{,}033.10^4.(68{,}27 - 28{,}3).10^{-3} = 412{,}89 Kp.m$$

$$\boxed{W_{gastado} = -729{,}21 + 412{,}89 = -316{,}32 Kp.m}$$

4)

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p'}{T'}$$

$$\frac{3{,}472}{411{,}02} = \frac{p'}{289}; p' = \boxed{2{,}42 Kp/cm^2}$$

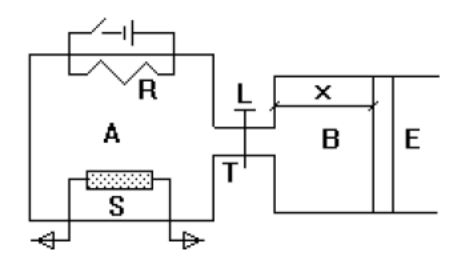


6.22.- El recipiente A contiene 22,4 litros de H_2 a 0º C y 1 atm. Por medio del tubo T, de volumen despreciable, puede comunicar, abriendo la llave L, con el cilindro B, en el que hay un émbolo móvil E que puede fijarse en la posición que se desee. Las paredes de A, de B, de T y de E son adiabáticas e indilatables. Al principio L esta cerrada. Por medio de una corriente eléctrica que pasa por la resistencia R, se eleva a 273º C la temperatura del H_2 de A. Después, estando fijado E en la posición conveniente, y hecho el vacío en B, se abre L para que el H_2 se expansione en el vacío en B, de manera que la presión final sea de 1 atm. Luego se hace pasar una corriente de agua a 0º C por el serpentín S, enfriando hasta 0º C todo el H_2, que se mantiene a la presión de 1atm porque E se ha dejado previamente libre y su cara exterior está en contacto con la atmósfera (1 atm).

1) Aplicando el primer principio de la Termodinámica, calcular el trabajo efectuado por la atmósfera sobre el émbolo E, expresado en kilográmetros (1kcal = 426 kilográmetros)

2) Utilizando el anterior resultado, calcular la distancia x desde la base de B hasta el émbolo, mientras se verificaba la expansión de H_2.

Datos: c_p del H_2 = 3,5 cal/g.ºC, c_v del H_2 = 2,5 cal/g.ºC, l_2 atm = 1,033 Kg/cm^2, sección interior del cilindro B: S= 120cm^2, P_m del H_2 =2.



Solución:

1)

ESTADO 1	ESTADO 2	ESTADO 3	ESTADO 4
$p_1 = 1atm$	p_2	$p_3 = p_1 = 1atm$	
$v_1 = 22{,}4l$	$v_2 = v_1 = 22{,}4l$	$v_3 = v1 + S.x$	= estado 1
$T_1 = 273K$	$T_2 = 546K$	$T_3 = T_2$	
u_1	u_2	$u_3 = u_2$	

* ya que la transformación de 2 a 3 es adiabática Q_{23} = 0 y en el vacío W_{23} = 0 entonces u = 0; $T_3 = T_2$ y $u_3 = u_2$.

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U; W_{12} = 0$$
$$1-2; Q_{12} = U_2 - U_1 = m.c_v.(T_2 - T_1)$$
$$2-3; Q_{23} = 0$$
$$3-4; Q_{34} = U_1 - U_2 + W_{34} = m.c_p.(T_1 - T_2)$$
$$W_{34} = m.c_p.(T_1 - T_2) - (U_1 - U_2) = -m.(c_p - c_v).(T_2 - T_1)$$

Trabajo que sale negativo porque es absorbido por el gas, y que, en valor absoluto, es igual al trabajo efectuado por la presión atmosférica en el desplazamiento del émbolo.

$$W_{embolo} = -W_{34} = m.(c_p - c_v).(T_2 - T_1) = 2.(3{,}5 - 2{,}5).(273) = 546cal =$$
$$= 0{,}546Kcal.426Kp.m/Kcal = \boxed{232{,}6Kp.m}$$

2)

$$W_E = p_a.(v_3 - v_2) = p_a.(v_1 + S.x - v_1) = p_a.S.x$$
$$232{,}6 = 1{,}033.10^4.120.10^{-4}.x; \quad \boxed{x = 1{,}8764m}$$

Como comprobación: $v_3 = v_1 + S.x = 22{,}4 + 120.10^{-4}.1{,}8764 = 44{,}9l = 2.v_1$

v_3 es = 2 v_1 , como corresponde a la misma masa de gas a doble temperatura e igual presión.

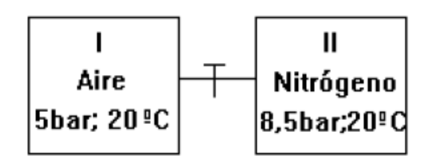
$$\left.\begin{matrix} p.v_3 = N.R.T_3 \\ p.v_1 = N.R.T_1 \end{matrix}\right\} T_3 = 2.T_1; \frac{v_3}{v_1} = 2$$

6.23.- Dos depósitos I y II están conectados a través de una tubería y una válvula. Inicialmente la válvula está cerrada y el depósito I contiene aire con una húmeda absoluta de 2.10^{-4} a la presión de 5 bar y a la temperatura ambiente de 20º C.

El depósito II contiene 11,75 kg de N_2 a la misma temperatura ambiente y a la presión de 8,5 bar. Sabiendo que el depósito I tiene una capacidad de 0,5 m^3 , determinar la masa de vapor de agua y la presión parcial del aire seco.

En un cierto instante se abre la válvula y se ponen en comunicación los dos depósitos. Siendo despreciable el volumen de la tubería de conexión determinar la presión final y la presión parcial del N_2 una vez alcanzado el estado final de equilibrio.

Tanto el N_2 como el aire se consideran gases ideales, siendo la composición del aire seco aproximada de 0,79 de N_2 y 0,21 de O_2 en fracciones molares.



Solución:

$$\left.\begin{aligned} H &= 2.10^{-4}\,Kg/Kg.a.s \\ p_I &= 5bar \\ T_I &= 293K \\ v_I &= 0,5m^3 \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} M_{II} &= 11{,}75Kg \\ T_{II} &= 293K \\ p_{II} &= 8,5bar \end{aligned}\right\}$$

a) $$p_I.v_I = \left(\frac{m_a}{pm_a} + \frac{m_v}{pm_v}\right)R.T_1$$

siendo $$\frac{m_a}{pm_a} + \frac{m_v}{pm_v} = N \quad \text{(nº moles totales en I)}$$

como

$$H = \frac{m_v}{m_a} \Rightarrow m_a = \frac{m_v}{H}$$

$$p_I.v_I = \left(\frac{m_v}{pm_a.H} + \frac{m_v}{pm_v}\right)R.T_I$$

Por tanto

$$m_v = \frac{p_I.v_I}{R.T_I.\left(\frac{1}{pm_v} + \frac{1}{H.pm_a}\right)} = \frac{5x10^5\,x0,5}{8,31x293.\left(\frac{1}{18} + \frac{1}{2x10^{-4}\,x28,84}\right)} = \boxed{0,592g}$$

Aire seco:

Componente	Pm_i	X_i	$X_i.Pm_i$
O_2	32	0,21	6,72
N_2	28	0,79	22,12

Pm_a=28,84

$$m_a = \frac{m_v}{H} = \frac{0{,}592}{2x10^{-4}} = 2960g$$

$$\left.\begin{aligned} N_a &= \frac{m_a}{pm_a} = 102{,}635 \\ N_v &= \frac{m_v}{pm_v} = 0{,}033 \end{aligned}\right\} N = N_a + N_v$$

$$x_a = \frac{N_a}{N} = 99{,}96\%$$

$$p_a = x_a.p_I = \boxed{4998mbar}$$

$$p_I = p_v + p_a$$

$$\left.\begin{aligned} p_v.v_I &= \frac{m_v}{pm_v}.R.T_I \\ p_a.v_I &= \frac{m_a}{pm_a}.R.T_I \end{aligned}\right\}$$

De ambas relaciones podemos deducir que:

$$H = \frac{m_v}{m_a} = \frac{18}{28{,}84}.\frac{p_v}{p_a} = 0{,}622.\frac{p_v}{p - p_v}$$

b) El volumen del depósito II será:

$$v_{II} = \frac{(m_{II} / pm_{N2}).R.T}{p_{II}} = \frac{(11750/28)x8{,}31x293}{8{,}5x10^5} = 1{,}20m^3$$

$$p.(v_I + v_{II}) = (N_{N2} + N_a + N_v).R.T$$

$$p = \frac{(11750/28 + 102{,}635 + 0{,}033).8{,}31.293}{(0{,}5 + 1{,}2)} = \boxed{7{,}48bar}$$

$$p_{N2} = x_{N2}.p = \frac{(11750/28 + 0{,}79x102{,}635)}{(11750/28 + 102{,}635 + 0{,}033)}.7{,}48 = \boxed{7{,}17bar}$$

6.24.- Una cantidad m de aire en un cilindro a la presión p_0 y ocupando el volumen V_0 se enfría a presión constante hasta 2/3 de V_0 . Después, se comprime isotérmicamente hasta 1/3 de V_0 y se adiciona calor a volumen constante hasta 3p. A continuación, se expansiona hasta 2/3 de V_0 a presión constante y se expansiona isoentrópicamente hasta V_0. Finalmente se enfría hasta alcanzar el estado inicial.

1) Representar el ciclo en el diagrama p-v, indicando en él las coordenadas de los puntos finales de cada transformación en función de p y v.

2) Area encerrada en función de p_0 y V_0.

3) Presión media efectiva.

4) Cantidad de calor absorbida o cedida en cada transformación en función de p_0 y V_0.

5) Trabajo, aplicando el resultado obtenido en la 4) y comprobar que el trabajo específico coincide con el resultado obtenido en 2)

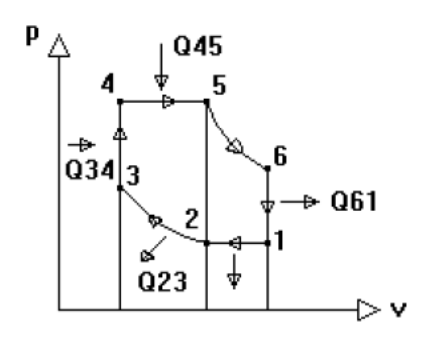
6) Rendimiento térmico del ciclo.

Solución:

1) Consideramos el aire como un gas ideal de coeficiente adiabático γ constante.

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$v_0 = \frac{V_0}{m}$$



$$\left.\begin{array}{l} 1(p_0, v_0) \\ 2(p_0, 2/3v_0) \\ 3(2p_0, 1/3v_0) \\ 4(3p_0, 1/3v_0) \\ 5(3p_0, 2/3v_0) \\ 6(p_6, v_0) \end{array}\right\}$$

(proceso isotérmico):

$$2-3; p_2.v_2 = p_3.v_3$$
$$p_3 = 2.p_0$$

(proceso adiabático):

$$5-6; p_5.v_5{}^{\gamma} = p_6.v_6{}^{\gamma}$$
$$p_6 = 1{,}73.p_0$$

2) Estudio las áreas encerradas mirando la gráfica.

$$A = 454'.5' - 324'.5' + 565'.6' - 125'.6'$$

Veamos el valor de cada sumando

$$454'.5' = ((2/3).v_0 - (1/3).v_0).3.p_0 = v_0.p_0$$

$$324'.5' = \int_{v3}^{v2} p.dv = R.T_2.\ln\frac{v_2}{v_3} = p_0.\frac{2}{3}.v_0.\ln 2$$

$$565'.6' = \frac{p_5.v_5}{\gamma - 1} - \frac{p_6.v_6}{\gamma - 1} = \frac{3.p_0.(2/3).v_0}{1,4 - 1} - \frac{1,73.p_0.v_0}{1,4 - 1} = 0,67.p_0.v_0$$

$$125'.6' = p_0.(v_0 - (2/3).v_0)$$

Conocidos estos valores $\Rightarrow$ $\boxed{A = 0,88.p_0.v_0}$

3) (presión media)

$$p_m = \frac{0,88.p_0.v_0}{v_0 - (1/3).v_0} = \frac{0,88.p_0.v_0}{(2/3).v_0} = \boxed{1,32.p_0}$$

4) $$Q_{ij} - W_{ij} = U_j - U_i$$

Vamos a determinar Q_{ij} en cada proceso elemental:

1-2

$$Q_{12} = \frac{p_1.v_2 - p_1.v_1}{\gamma - 1} + (-p_0.(1/3).v_0) = \frac{p_0.(2/3).v_0 - p_0.v_0}{1,41 - 1} - p_0.(1/3).v_0 = -1,16.p_0.v_0$$

2-3

$$Q_{23} = W_{23} = -p_2.v_2.\ln\frac{v_2}{v_3} = -0,46.p_0.v_0; v_2 = v_3$$

3-4 En una isócora el trabajo volumétrico es nulo ($\Delta V = 0$)

$$Q_{34} = U_4 - U_3 = 0,83.p_0.v_0$$

4-5 $Q_{45} = U_5 - U_4 + W_{45} = 3,5.p_0.v_0$

5-6 Adiabática $Q_{56} = 0$

6-1 $Q_{61} = U_1 - U_6 = -1,825.p_0.v_0$ Isócora.

5) Una vez conocidos esos valores $W_{ij} = Q_{ij}$. En un proceso cíclico, el calor total intercambiado es igual al trabajo total intercambiado.

$$\sum W_{ij} = -1,16.p_0.v_0 - 0,46.p_0.v_0 + 0,83.p_0.v_0 + 3,5.p_0.v_0 - 1,825.p_0.v_0 = \boxed{0,88.p_0.v_0}$$

6) $$\eta = \frac{W}{\sum W_{positivos}} = \frac{0{,}885.p_0.v_0}{0{,}83.p_0.v_0 + 3{,}5.p_0.v_0} = 0{,}204$$

luego el rendimiento térmico del ciclo será $\boxed{\eta = 20{,}4\%}$

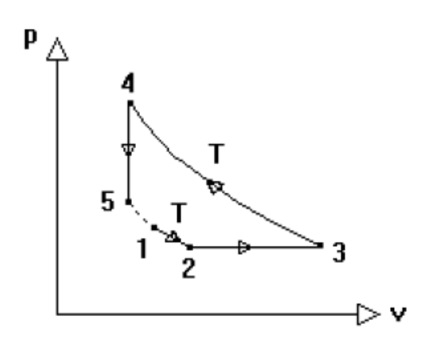
6.25.- Un mol de gas perfectamente biatómico a 0º C y 1 atmósfera sufre una transformación que consta de las siguientes etapas reversibles sucesivas:

- Etapa I: Expansión isoterma hasta volumen doble.
- Etapa II: Calentamiento isobárico hasta 100º C.
- Etapa III: Compresión isotérmica hasta 5 atmósferas.
- Etapa IV: Enfriamiento isócoro a volumen cte hasta la temperatura inicial.

Rellenar los espacios del siguiente cuadro.

Datos: c_p = 7cal/k.mol

Etapa	Q (cal)	W (cal)	ΔU (cal)	ΔH (cal)
I (1-2)	378,46	378,46	0	0
II (2-3)	700	200	500	700
III (3-4)	-1717,85	-1717,85	0	0
IV (4-5)	-500	0	-500	-700



Solución:

$$p_1.v_1 = p_2.v_2$$
$$1.22{,}4 = p_2.44{,}8; p_2 = 0{,}5\text{atm}$$

1–
$$\left.\begin{aligned} p_1 &= 1\text{atm} \\ v_1 &= 22{,}4\text{l} \\ T_1 &= 273\text{K} \end{aligned}\right\}$$

2–
$$\left.\begin{aligned} p_2 &= 0{,}5\text{atm} \\ v_2 &= 44{,}8\text{l} \\ T_2 &= 273\text{K} \end{aligned}\right\}$$

3–
$$\left.\begin{aligned} p_3 &= 0{,}5\text{atm} \\ v_3 &= 61{,}21\text{l} \\ T_3 &= 373\text{K} \end{aligned}\right\}$$

4–
$$\left.\begin{aligned} p_4 &= 5\text{atm} \\ v_4 &= 6{,}121\text{l} \\ T_4 &= 373\text{K} \end{aligned}\right\}$$

5–
$$\left.\begin{aligned} p_5 &= 3{,}66\text{atm} \\ v_5 &= 6{,}121\text{l} \\ T_5 &= 273\text{K} \end{aligned}\right\}$$

$$\frac{v_2}{T_2} = \frac{v_3}{T_3}; \frac{44{,}8}{273} = \frac{v_3}{373}$$

$$v_3 = \frac{373.44{,}8}{273} = 61{,}21\text{l}$$

$$p_3.v_3 = p_4.v_4$$

$$0{,}5.61{,}21 = 5.v_4 ; v_4 = 6{,}121 l$$

$$\frac{p_4}{T_4} = \frac{p_5}{T_5}$$

$$\frac{5}{373} = \frac{p_5}{273} ; p_5 = \frac{5.273}{373} = 3{,}66 atm$$

$$W_{12} = R.T_1.\int_{v1}^{v2} \frac{dv}{v} = 2.273.\ln\frac{44{,}8}{22{,}4} = 2.273.\ln 2 = 378{,}46 cal$$

$$U_2 - U_1 = 0$$

$$Q_{12} = W_{12} = 378{,}46 cal$$

$$H_2 - H_1 = 0$$

$$\left.\begin{array}{l} H_2 = U_2 + R.T_2 \\ H_1 = U_1 + R.T_1 \end{array}\right\} T_2 = T_3 ; H_2 - H_1 = 0$$

$$Q_{23} = c_p.\Delta T = 7.(373 - 273) = 700 cal$$

$$\Delta U = c_v.\Delta T = 5.(373 - 273) = 500 cal$$

$$\Delta H = \Delta(U + p.v) = c_p.\Delta T = 1.7.100 = 700 cal$$

$$Q_{34} = W_{34} = R.T.\int_{v3}^{v4} \frac{dv}{v} = -2.373.\ln\frac{61{,}21}{6{,}121} = -2.373.\ln 10 = -1717{,}85 cal$$

$$Q_{45} = c_v.(T_5 - T_4) = 5.(273 - 373) = -500 cal ; W_{45} = 0$$

$$\Delta H = c_p.(T_5 - T_4) = 7.(273 - 373) = -700 cal$$

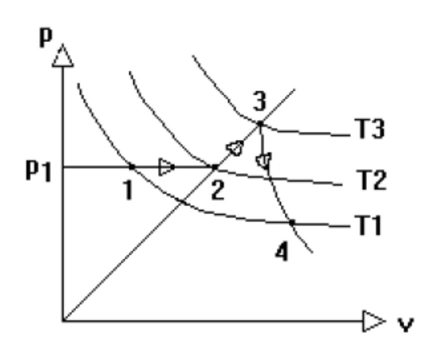
6.26.- N moles de un gas ideal de capacidad térmica específica $c_p = a+bT$, siendo a y b sendas constantes, se encuentran inicialmente en el estado 1 (p_1, T_1). Dicho gas experimenta un proceso que consta de las tres etapas sucesivas siguientes:

1) proceso de ecuación $p = p_1$ hasta la temperatura $T_2 = 2\ T_1$

2) proceso de ecuación $p = kv$, donde k es una constante, hasta la temperatura $T_3 = 3\ T_1$

3) proceso de ecuación $pv^2 = cte$, hasta la temperatura T_1

Determinar el calor intercambiado en cada una de las etapas, de la forma siguiente: utilizando los calores sensibles para la etapa 1, el calor latente h_p y la capacidad térmica específica c_p para la etapa 2 y el calor latente l_v y c_v para la etapa 3.



Solución:

Nos piden el valor intercambiado utilizando calores sensibles para la etapa 1-2.

$$q_{12} = \int_{p1}^{p2} \mu.dp + \int_{v1}^{v2} \lambda.dv = \int_{v1}^{v2} \lambda.dv \text{ pues es isóbaro}$$

$$= p + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_p = c_p.\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R}.c_p$$

$$q_{12} = \int_{v1}^{v2} \frac{p_1}{R}.(a+bT).dv = \frac{p_1}{R}.a.(v_2 - v_1) + b.\frac{p_1^{\ 2}}{2R^2}.\left(v_2^{\ 2} - v_1^{\ 2}\right)$$

y como $T_1 = \frac{p_1.v_1}{R}$ y además $v_2 = 2.v_1$, resulta $\boxed{q_{12} = a.T_1 + 3/2.b.T_1^{\ 2}}$

proceso 2-3: Kv = p. Utilizando el calor latente h_p y la capacidad térmica específica c_p

$$q_{23} = \int_{T2}^{T3} c_p.dT + \int_{p2}^{p3} h_p.dp$$

$$p_3 = K.v_3 = K.\frac{R.T_3}{p_3}$$

(pues 3 tiene que cumplir la ecuación de la recta p = K v)

$$p_3^{\,2} = K.R.T_3 ; p_3 = (3.K.R.T_1)^{1/2} = p_1.(3/2)^{1/2}$$

$$h_p = (c_v - c_p);\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -v$$

$$q_{23} = \int_{T2}^{T3}(a+bT).dt + \int_{p2}^{p3}\frac{-p}{K}.dp = a.(T_3 - T_2) + \frac{b}{2}(T_3^{\,2} - T_2^{\,2}) - \frac{1}{2.K}.(p_3^{\,2} - p_2^{\,2}) =$$

$$\boxed{= a.T_1 + 5/2.b.T_1 - \frac{R.T_1}{2}}$$

proceso 3-4: Utilizando el calor latente l_v y c_v

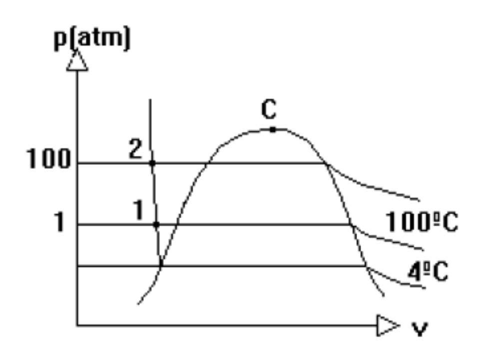
$$p_3.v_3^{\,2} = p_4.v_4^{\,2} ; p_4 = \frac{p_1}{6.(3/2)^{1/2}}$$

$$l_v = (c_p - c_v).\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = R;\frac{p}{R} = p$$

$$q_{34} = \int_{T3}^{T4}(a+bT-R).dT + \int_{v3}^{v4}p.dv = a.(-2T_1) + b/2.(T_1^{\,2} - 9T_1^{\,2}) - R.(-2T_1) + p_3.v_3^{\,2}.\left[\frac{-v^{-1}}{1}\right]_3^4$$

$$= 2.(R-a).T_1 - 4.b.T_1^{\,2} + 2R.T_1 = \boxed{4R.T_1 - 2a.T_1 - 4b.T_1^{\,2}}$$

6.27.- Se comprimen 600 g de H_2O a 4º C según un proceso reversible e isotermo desde la presión de 1 atm hasta 100atm. En el intervalo de presiones considerado, puede suponerse que el coeficiente de compresibilidad isotermo es prácticamente constante e igual a $4x10^{-6}$ atm^{-1}. Determinar el trabajo de compresión y comprobar que no existe discrepancia apreciable entre este valor y el que se hubiera obtenido si una vez expresado el trabajo en función de se realizara la integración suponiendo que el agua es incompresible.



$$K_T = -\frac{1}{v}.\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 4x10^{-6}\,atm^{-1}$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.dp$$

Si T = cte.

$$dv_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.dp = -K_T.v.dp;(1)$$

El trabajo volumétrico intercambiado por un sistema cerrado en un proceso reversible es:

$$W_{12} = \int_1^2 p.dv = \int_1^2 -K_T.p.v.dp = -K_T.\int_1^2 pv.dp;(2)$$

La variación de volumen con la presión a lo largo de la isoterma se calcula a partir de (1), resultando:

$$\frac{dv}{v} = -K_T.dp; v = v_1.e^{-K_T(p-p_1)}; v_1 = 1dm^3/Kg$$

$$W_{12} = -K_T.\int_1^2 p.v_1.e^{-K_T.(p-p_1)}.dp = -K_T.v_1.e^{K_T.p_1}.\int_1^2 p.e^{-K_T.p}.dp$$

Resolvamos la integral por partes:

$$\int_1^2 u.dv = [u.v]_1^2 - \int_1^2 v.du$$

$$e^{-K_T.p}.dp = dv; \begin{cases} du = dp \\ v = -\frac{1}{K_T}.e^{-K_T.p} \end{cases}$$

$$\int_1^2 p.e^{-K_T.p}.dp = \left[-\frac{1}{K_T}.p.e^{-K_T.p}\right]_1^2 - \int_1^2 -\frac{1}{K_T}.e^{-K_T.p}.dp =$$

$$= -\frac{1}{K_T}(p_2.e^{-K_T.p2} - p_1.e^{-K_T.p1}) - \frac{1}{K_T{}^2}.(e^{-K_T.p2} - e^{-K_T.p1})$$

Así pues:

$$W_{12} = v_1.p_2.e^{K_T.(p2-p1)} - p_1.v_1 + \frac{1}{K_T}.v_1.e^{K_T.(p1-p2)} - \frac{1}{K_T}.v_1 =$$

$$= e^{K_T.(p1-p2)}.\left[v_1.(p_2 + \frac{1}{K_T})\right] - v_1.\left(p_1 + \frac{1}{K_T}\right)$$

$$W_{12} = e^{4x10^{-6}}.(1-100).\left[1x10^{-3}(m^3/Kg)x\left(100 + \frac{1}{4x10^{-6}}\right).1{,}013x10^5 N/m^2\right] -$$

$$-1x10^{-3} m^3/Kgx(-1{,}99 J/Kg) = -1{,}194 J$$

Consideremos ahora que en la integral de la expresión (3) v es constante

$$W_{12} = \int_1^2 p.dv = \int_1^2 p.\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.dp = -K_T.\int_1^2 pv.dp = -K_T.v_1.\frac{p_2{}^2 - p_1{}^2}{2} =$$

$$= -4x10^{-6}(atm^{-1})x10^{-3}(m^3/Kg).\frac{100^2 - 1^3}{2}(atm^2).\frac{1{,}013x10^5 N/m^2}{1atm} = -2{,}025 J/Kg$$

$$W_{12} = -0{,}6x2{,}025 = -1{,}215 J$$

Por tanto, el error cometido será:

$$\boxed{error(\%) = 100.\frac{1{,}215 - 1{,}194}{1{,}194} = 1{,}7\%}$$

6.28.- Un dispositivo cilindro-émbolo contiene en su interior 10kg de H_2O inicialmente a la presión de 1 atm. y a la temperatura de 20º C. Se somete al agua al proceso cíclico reversible siguiente:

1-2 compresión isoterma hasta la presión final de 10atm.

2-3 expansión isobara hasta alcanzar el estado de vapor saturado correspondiente a esa presión.

3-4 expansión según la ley $pv^{1,1}$ = cte hasta la presión de 1 atm.

4-1 compresión isobara hasta volver nuevamente al estado inicial.

Suponiendo que el agua líquida a 20º C es incompresible, siendo su volumen específico v = 1 dm^3/kg, determinar el trabajo y el calor intercambiados y las variaciones de entalpía en cada uno de los procesos elementales de que consta el ciclo y representar el calor total intercambiado por unidad de masa en un diagrama p-v. La energía interna específica a 20º C es 84 kJ/kg.

Solución:

De las tablas de agua saturada.

t (ºC)	p (bar)	v' (dm^3/Kg)	v'' (m^3/Kg)	h' (KJ/Kg)	h'' (KJ/Kg)
	1	1,043	1,673	419	2675,8
180	10		0,194		2778

$$1atm = 1{,}013x10^5 N/m^2$$

Representamos los procesos en los diagramas p-v y p-T. Previamente necesitamos saber si el estado 4 queda dentro de la zona de vapor húmedo. Para ello, determinamos V_4

$$v_4 = v_{3.}\left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{1/1{,}1} = 0{,}194.\left(\frac{10}{1}\right)^{1/1{,}1} = 1{,}5736 m^3/Kg$$

es vapor húmedo, ya que su volumen específico está comprendido entre valores correspondientes de v' y v'' (ver la tabla).

<u>Proceso 1-2.</u>

Nos dicen que el agua a 20º C es incompresible, y esto tiene 2 consecuencias v = cte luego dv = 0.

$$u = u(T)$$
$$q_{12} - w_{12} = u_2 - u_1$$
$$v = cte$$
$$\boxed{w_{12} = \int_1^1 v.dp = 0;}$$

al ser u = u(T):

$$u_2 - u_1 = 0$$
$$\boxed{q_{12} = 0}$$

Entalpía:

$$h, h(T,p)$$
$$dh = du + v.dp + p.dv = du + v.dp$$
$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + v.(p_2 - p_1) = 1dm^3/Kg.(9.1{,}013.10^5 N/m^2).10^{-3} m^3/dm^3 = 911{,}7 J/Kg$$

$\boxed{\Delta H = 9117J}$

Proceso 2-3.

$$q_{23} - w_{23} = u_3 - u_2$$
$$w_{23} = p.(v_3 - v_2) = 10.1{,}013.10^5.(0{,}194 - 0{,}001) = \boxed{195{,}5KJ/Kg}$$
$$u_3 - u_2 = 2581{,}4 - 84 = \boxed{2497{,}4KJ/Kg}$$

Hemos hallado u_3 así:

$$u_3 = 2778 - 10.1{,}013.10^5.10^{-3}.0{,}194 = 2581{,}4KJ/Kg$$
$$q_{23} = 2497{,}4 + 195{,}5 = 2692{,}9KJ/Kg$$
$$w_{23} = 1955KJ$$
$$Q_{23} = 26929KJ$$
$$h_3 - h_2 = u + p.\Delta v = 2497{,}4 + 10.1{,}013.10^2.(0{,}194 - 0{,}001) = 2692{,}9KJ/Kg$$
$$\boxed{\Delta H = 26929KJ}$$

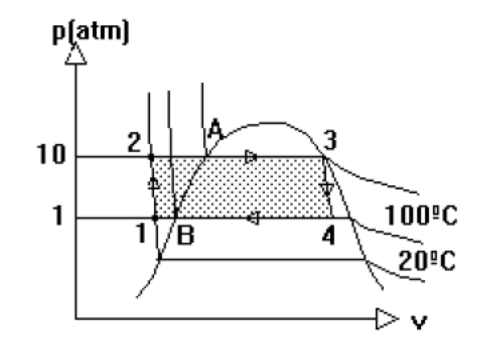
Proceso 3-4.

$$q_{34} - w_{34} = u_4 - u_3$$
$$w_{34} = \int_3^4 p.dv = p_3.v_3^{1,1}.\left[\frac{v^{-1,1+1}}{-1{,}1+1}\right]_{v3}^{v4} = \frac{p3.v3^{1,1}}{0{,}1}.(v3^{-0,1} - v4^{-0,1}) = \frac{p_3.v_3 - p_4.v_4}{0{,}1}$$
$$v_4 = 1{,}573m^3/Kg$$

Hallemos también el título de vapor, que nos servirá para posteriores cálculos de energías internas y entalpías.

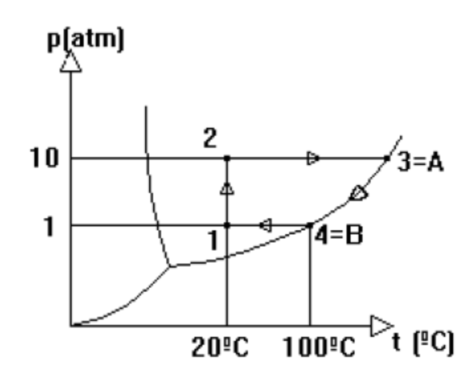
$$1{,}573 = v' + x_4.(v'' - v')$$
$$x_4 = \frac{1{,}573 - 1{,}043.10^{-3}}{1{,}673 - 1{,}043.10^{-3}} = 0{,}94$$
$$w_{34} = \frac{10.1{,}013.10^5.0{,}194 - 1.1{,}013.10^5.1{,}573}{0{,}1} = 371{,}7KJ/Kg$$
$$u_4 = u' + x_4.(u'' - u') = 419 + 0{,}94.(2506{,}6 - 419) = 2381{,}3KJ/Kg$$

Diagrama (p,v):



Area de la superficie 2A34B12 = Q_T

Diagrama (p,T):



pues:

$$u' = 419{,}1 - 1{,}013.10^2.10^{-3} = 419KJ/Kg$$
$$u'' = 2675{,}8 - 1{,}013.10^2.1{,}67 = 2506{,}6KJ/Kg$$
$$u_4 - u_3 = 2381{,}3 - 2581{,}4 = -200{,}1KJ/Kg$$
$$q_{34} = -200{,}1 + 371{,}7 = 171{,}6KJ/Kg$$
$$\boxed{Q_{34} = 1716KJ}$$

$$\boxed{W_{34} = 3717KJ}$$

Hallemos las variaciones de entalpía

$$h_4 = h' + x_4.(h'' - h') = 419 + 0{,}94.(2675{,}8 - 419) = 2540{,}4KJ/Kg$$
$$h_3 = 2778KJ/Kg$$
$$\boxed{\Delta H = (2540{,}4 - 2778).10 = -2376KJ}$$

Proceso 4-1.

$$q_{41} - w_{41} = u_1 - u_4$$
$$w_{41} = p.(v_1 - v_4) = 1{,}013.10^2.(10^{-3} - 1{,}573) = -159{,}2KJ/Kg$$
$$u_1 - u_4 = 84 - 2381{,}3 = -2297{,}3KJ/Kg$$
$$q_{41} = -2297{,}3 + (-159{,}2) = -2456{,}5KJ/Kg$$
$$\boxed{Q_{41} = -24565KJ} \qquad \boxed{W_{41} = -1592KJ}$$
$$h_1 - h_4 = u_1 - u_4 + p.(v_1 - v_4) = -2297{,}3 + 1.1{,}013.10^2.(1{,}043.10^{-3} - 1{,}573) =$$
$$= -2456{,}5KJ$$
$$\boxed{\Delta H = -24565KJ}$$
$$Q_T = 26929 + 1716 - 24565 = 4080KJ$$

6.29.- Dos depósitos cilíndricos A y B están conectados a través de una tubería térmicamente aislada de 10 cm de diámetro y 3 m de longitud. El depósito A, de 0,3 m^3 de capacidad, es de paredes rígidas y adiabáticas y contiene en su interior 0,9 kg de agua, mientras que el depósito B, también de paredes adiabáticas, contiene aire y está cerrado por su parte superior mediante un émbolo de masa despreciable y 15 cm de diámetro, sobre el que se ha colocado un cuerpo C de peso 80 Kp. En el interior de la tubería de conexión, y separando el agua del aire, hay un émbolo de anchura despreciable que permite la transmisión del calor a su través. Ambos émbolos se deslizan sin rozamientos.

En un instante inicial el émbolo de la tubería de conexión se encuentra justamente en el extremo de la tubería que conecta con el depósito A, siendo la temperatura del aire en ese instante de 245º C. Como consecuencia del desequilibrio térmico, hay un intercambio de calor entre el agua y el aire al mismo tiempo que se desplazan ambos émbolos hasta alcanza el estado de equilibrio.

Admitiendo que el desplazamiento de los émbolos es lo suficientemente lento como para considerar que el proceso es cuasi-estático, y sabiendo que el estado final de equilibrio se produce con el émbolo de la tubería de conexión en el centro de la misma, se pregunta:

1) La masa de agua que se evapora,
2) El desplazamiento del émbolo situado sobre B,
3) Considerando el sistema (aire + peso), hacer un balance de energías para dicho sistema en el proceso considerando, especificando el significado de cada uno de los términos.
4) Idem para el sistema (agua + atmósfera).

Nota: se admitirán despreciables los pesos de las columnas de aire y de agua, es decir, se admitirá una presión uniforme, tanto en A como en B.

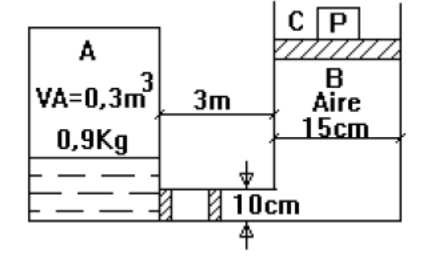
Datos: Se admite que el aire es una mezcla de gases perfectos cuya composición en fracciones molares es 0,21 de O_2 y 0,79 de N_2, siendo sus capacidades térmicas molares, aproximadamente: $c_{pO2} = c_{pN2} = (7/2)R$

Solución:

De las tablas del agua saturada

t (ºC)	p (bar)	v' (dm^3/Kg)	v'' (m^3/Kg)	r (KJ/Kg)
110	1,46	1,052	1,210	2230

Presión atmosférica: p_a = 1,02 bar



1)

$$M_{H_2O} = 0{,}9Kg$$
$$V_I = 0{,}3m^3$$
$$V_I = \frac{0{,}3}{0{,}9} = 0{,}333m^3 / Kg$$
$$p = p_a + \frac{p}{\pi.(d^2/4)} = 1{,}02x10^5 + \frac{80x9{,}8}{\pi.\frac{0{,}15^2}{4}} = 1{,}46bar$$

Al desplazar el émbolo el volúmen específico del agua es

$$v_{II} = \frac{v_I + \pi.(0{,}10^2/4).1{,}5}{M_{H_2O}}$$

de donde

$$v_{II} - v_I = \frac{\pi x(0{,}10^2/4)x1{,}5}{0{,}9}\frac{m^3}{Kg} = 0{,}013m^3/Kg$$

La presión sobre el agua es constante e igual a 1,46 bar. El agua inicialmente es un vapor húmedo a la temperatura de saturación correspondiente y en el estado final, su temperatura será la misma. Ha habido una evaporación de cierta masa de agua.

$$\left.\begin{array}{l} v_{II} = x_{II}.v''+(1-x_{II}).v' \\ v_I = x_I.v''+(1-x_I).v' \end{array}\right\} v_{II} - v_I = (x_{II} - x_I).(v''-v')$$

de donde

$$x_{II} - x_I = \frac{0{,}013}{1{,}210 - 1{,}052x10^{-3}} = 0{,}0107 = \frac{\Delta m}{m}$$

por tanto $\boxed{\Delta m = 0{,}0107.0{,}9Kg = 9{,}678g}$

2) Balance de energías en el agua:

$$Q_{I-II} - W_{I-II} = U_{II} - U_I$$
$$W_{I-II} = \int_I^{II} p.dv = p.\Delta v = 1{,}46x10^5 x \frac{\pi.0{,}10^2}{4} x1{,}5 = 1720J$$

Para el cálculo de las energías internas hemos de tener en cuenta que:

$$\left.\begin{array}{l} u_{II} = h_{II} - p.v_{II} \\ u_{I} = h_{I} - p.v_{I} \end{array}\right\} u_{II} - u_{I} = h_{II} - h_{I} - p.(v_{II} - v_{I})$$

$$u_{II} - u_{I} = r.(x_{II} - x_{I}) - (v'' - v').p.(x_{II} - x_{I})$$

$$u_{II} - u_{I} = 0{,}9.(u_{II} - u_{I}) = 0{,}9.(x_{II} - x_{I}).(r - p.(v'' - v')) =$$

$$= 0{,}9x0{,}0107..(2230 - 1{,}46x10^{2}.(1{,}210 - 1{,}052x10^{-3})) = 19{,}775KJ$$

$$Q_{I-II} = U_{II} - U_{I} + W_{I-II} = 1{,}720 + 19{,}775 = 21{,}495KJ$$

Balance de energías en el aire

$$Q_{12} - W_{12} = U_{2} - U_{1}$$

$$Q_{12} = -Q_{I-II} = -21{,}495KJ$$

$$W_{12} = p.(v_{2} - v_{1}) = N.R.(T_{2} - T_{1})$$

$$U_{2} - U_{1} = N.c_{v}.(T_{2} - T_{1})$$

$$T_{1} = 518K; T_{2} = 383K$$

$$Q_{12} = N.(R + c_{v}).(T_{2} - T_{1}) = N.c_{p}.(T_{2} - T_{1}) = N.(7/2).R.(T_{2} - T_{1})$$

$$-21{,}495KJ = \frac{p.v_{1}}{R.T_{1}}.(5/2).R.(383 - 518) = \frac{1{,}46x10^{2}.v_{1}}{518}.(7/2).(383 - 518)$$

$$v_{1} = 0{,}161m^{3}$$

Puesto que el proceso es a presión constante

$$v_{2} = v_{1}.\frac{T_{2}}{T_{1}} = \frac{383}{518}.v_{1} = 0{,}119m^{3}$$

$$v_{2} - v_{1} = \Delta v = -0{,}042m^{2}$$

$$\Delta v = v_{I} + v_{II} = -\frac{\pi..0{,}10^{2}}{4}x1{,}5 + v_{II}$$

$$\Delta v_{II} = -0{,}042 + 0{,}012 = -0{,}030m^{3}$$

$$-0{,}030 = \frac{\pi..0{,}15^{2}}{4}.L; \quad \boxed{L = -1{,}70m}$$

3)

$$W_{12} = N.R.(T_{2} - T_{1}) = \frac{p.v_{1}}{T_{1}}.(T_{2} - T_{1}) = \frac{1{,}46x10^{2}x0{,}161}{518}.(383 - 518)$$

$$W_{12} = -6{,}126KJ$$

$$\Delta U = Q_{12} - W_{12} = -21{,}495 + 6{,}126 = -15{,}369KJ$$

Trabajo realizado por la atmósfera:

$$W_{a} = p_{a}.\Delta v_{II}.1{,}02.10^{2}x0{,}03 = 3{,}06KJ$$

Incremento de la energía potencial del peso

$$\Delta Ep = p.L = -80x9,8x1,7 = -1332,8J = -1,333KJ$$
$$W_{aire+peso} = -6,126 - (-1,333) = -4,793KJ$$

	Q (kJ)	W (kJ)	ΔU (kJ)	ΔEp (kJ)
Aire	-21,495	-6,126	-15,369	0
Agua	21,495	1,730	19,775	0
Atmósfera	0	3,060	-3,06	0
Peso	0	1,33	0	-1,33
Aire+peso	-21,495	-4,793	-15,369	-1,33
Agua+atmósfera	21,495	4,780	16,715	0

6.30.- Un dispositivo cilindro-émbolo que contiene en su interior 90 g de O_2 inicialmente ocupando un volumen de 20 l y a la temperatura de 20º C, está conectado a través del eje del émbolo a un cierto dispositivo mecánico, que transforma, con un rendimiento mecánico unitario, el movimiento alternativo del émbolo en el movimiento rotativo de una rueda de paletas. Esta rueda está sumergida en el interior de un depósito de paredes rígidas y adiabáticas, que contiene en su interior un cierto fluido. El conjunto está sumergido en la atmósfera a la que se puede considerar como un depósito térmico y de trabajo, es decir, que su presión y temperatura son ctes, siendo P_a 1,1 = atm y T_a =293 K respectivamente.

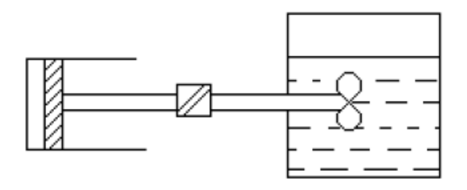
Considerando al gas O_2 como un gas ideal, determinar el calor y trabajo intercambiados y las variaciones de energía interna del gas, de la atmósfera, del fluido, del sistema I (gas + atmósfera), del sistema II (gas + fluido) y del sistema III (gas + atmósfera + fluido) en el proceso siguiente:

1) Expansión isoterma y reversible del gas desde el volumen inicial hasta un volumen doble del inicial.

1atm = 1,013x10^5 Nw/m^2

R = 8,3 J / kmol

Pm O_2 =32



Solución:

$$W_{gas} = \int_{v1}^{v2} p.dv = m.R_M.T.\ln\frac{v2}{v1} = 90.\frac{8,31}{32}.293.\ln 2 = 4740,9J$$

$$Q12 = W12; \Delta U = 0$$

El calor intercambiado es totalmente con la atmósfera. No así el trabajo, ya que parte se intercambia con la atmósfera y el resto, se transmite a través del eje y la rueda de álabes al fluido.

El trabajo intercambiado por la atmósfera es

$$W_a = -p_a.(v_2 - v_1) = -1{,}1.1{,}013.10^5.20.10^{-3} = -2228{,}6J$$

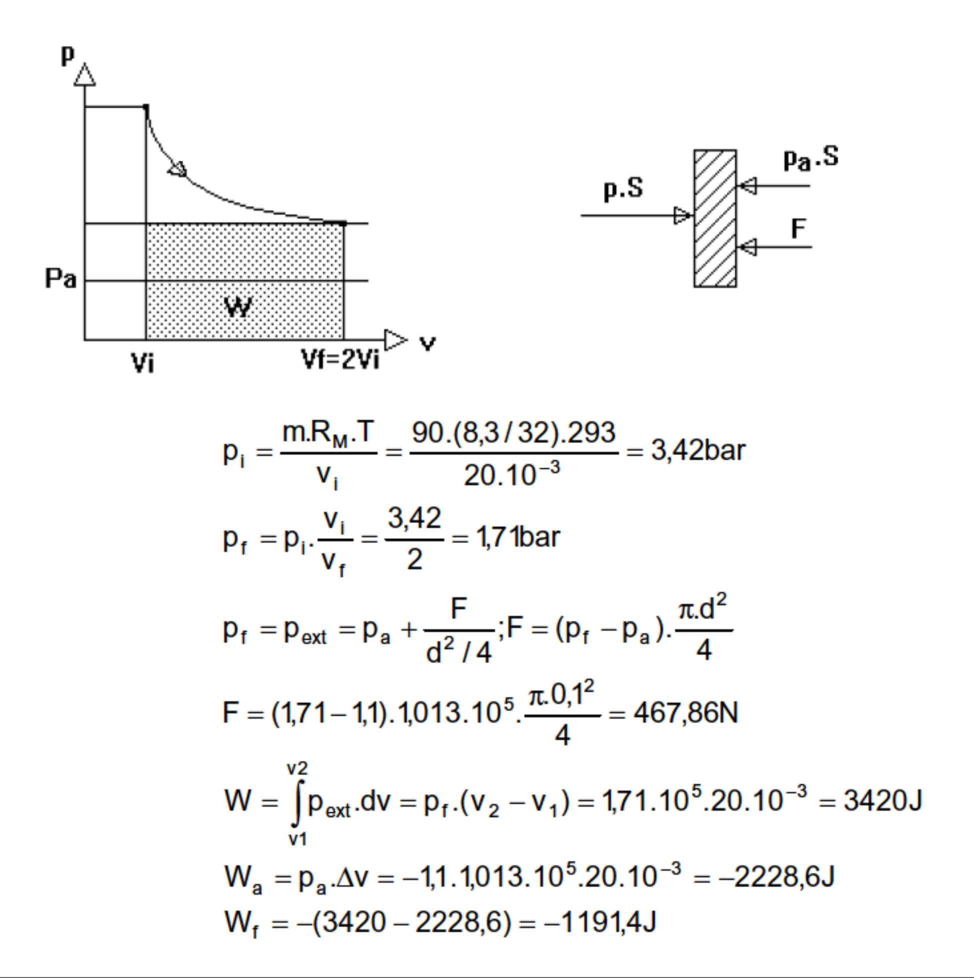
$$W_u = -W_{util} = -(W + W_a) = -\int_{v1}^{v2}(p - p_a).dv = -(4740{,}93 - 2228{,}6) = -2512{,}3J$$

Con estos valores, podemos ya rellenar los cuadros de la tabla siguiente:

	GAS	ATMÓSFERA	FLUIDO	SIST. I	SIST. II	SIST.III
Q (J)	4740,9	-4740,9	0	0	4740,9	0
W (J)	4740,9	-2228,6	-2512,3	2512,3	2228,6	0
U (J)	0	-2512,3	2512,3	-2512,3	2512,3	0

2) Consideremos ahora que la expansión isoterma se realice bruscamente, y de forma que la fuerza constante transmitida a través del émbolo sea tal, que el equilibrio final de presiones sobre las dos caras del émbolo se alcanza cuando el volumen ocupado por el gas es doble del volumen inicial.

Diámetro interior del cilindro: 10 cm.



$$p_i = \frac{m.R_M.T}{v_i} = \frac{90.(8{,}3/32).293}{20.10^{-3}} = 3{,}42\text{bar}$$

$$p_f = p_i.\frac{v_i}{v_f} = \frac{3{,}42}{2} = 1{,}71\text{bar}$$

$$p_f = p_{ext} = p_a + \frac{F}{d^2/4}; F = (p_f - p_a).\frac{\pi.d^2}{4}$$

$$F = (1{,}71 - 1{,}1).1{,}013.10^5.\frac{\pi.0{,}1^2}{4} = 467{,}86\text{N}$$

$$W = \int_{v1}^{v2} p_{ext}.dv = p_f.(v_2 - v_1) = 1{,}71.10^5.20.10^{-3} = 3420\text{J}$$

$$W_a = p_a.\Delta v = -1{,}1.1{,}013.10^5.20.10^{-3} = -2228{,}6\text{J}$$

$$W_f = -(3420 - 2228{,}6) = -1191{,}4\text{J}$$

	GAS	ATMÓSFERA	FLUIDO	SIST. I	SIST. II	SIST.III
Q (J)	3420	-3420	0	0	3420	0
W (J)	3420	-2228,6	-1191,4	1191,4	2228,6	0
U (J)	0	-1191,4	1191,4	-1191,4	1191,4	0

CAPÍTULO VII

Ecuación Energética y Coeficientes Energéticos

7.1.- En un depósito de hierro bien aislado térmicamente de masa 240 g hay 750 g de agua a 20,6ºC. Se introduce una moneda de oro de 100 g a 98ºC, y la temperatura sube hasta 21ºC. Determinar la cantidad de oro y de cobre que forman la moneda.

Datos: todos los calores específicos se consideran constantes: c_{agua} = 1 cal / g ºC; c_{hierro} = 0,09 cal / g ºC; c_{cobre} = 0,0922 cal / g ºC; c_{oro} = 0,031 cal / g ºC.

Solución:

Siendo m_1 la masa de oro y m_2 la de cobre contenidas en la moneda, $m_1 + m_2 = 100$ (g).

La cantidad de energía calorífica que recibe el depósito con el agua será igual a la cedida por la moneda de oro:

$$(240 \cdot 0{,}09 + 750 \cdot 1) \cdot (21 - 20{,}63) = (m_1 \cdot 0{,}031 + m_2 \cdot 0{,}0922) \cdot (98 - 21) \Rightarrow$$
$$0{,}4 \cdot 771{,}6 = 77 \cdot 9{,}22 - m_1 \cdot 0{,}0612 \cdot 77 \Rightarrow 308{,}64 = 709{,}94 - 4{,}7124 m_1$$

De donde m_1 = 85,16 g de oro m_2 = 14,84 g de cobre

7.2.- Las capacidades caloríficas específicas del aire (supuesto gas perfecto) a presión constante y a volumen constante son respectivamente: c_p = 0,24 cal / g ºC y c_v = 0,1714 cal / g ºC. Su densidad en condiciones normales (0ºC y 760 torr, siendo g = 981 cm / s^2 y la densidad del mercurio 13,6 g / cm^3) es de 1,293 kg / m^3.

Calcular el equivalente mecánico de la caloría en J.

Solución:

$$Pv = R_m T \Rightarrow R_m = \frac{Pv}{T} = \frac{P}{\rho T}$$

El significado físico de la constante R_m es precisamente la diferencia entre las capacidades caloríficas específicas a presión constante y a volumen constante. Es decir, $R_m = c_p - c_v$, que es la conocida relación de Mayer de los gases ideales. Por lo tanto:

$$c_p - c_v = \frac{p}{\rho T} = 0{,}24 - 0{,}1714 = 0{,}0686\,\frac{cal}{g\,K}$$

$$\text{pero}: \quad \frac{P}{\rho T} = \frac{P_0}{\rho_0 T_0} = \frac{76 \cdot 13{,}6 \cdot 981}{0{,}001293 \cdot 273{,}15} = 2{,}871 \cdot 10^6\,\frac{erg}{g\,cm^2}$$

$$\text{por tanto}: \quad J = \frac{2{,}871 \cdot 10^6}{0{,}0686} = 4{,}18 \cdot 10^7\,\frac{erg}{cal} = \boxed{4{,}185\,\frac{J}{cal}}$$

7.3.- Un recipiente de paredes adiabáticas y capacidad calorífica C contiene m_1 gramos de una sustancia en estado sólido cuyo punto de fusión, a la presión del experimento, que permanece constante, es $-t_0$ ºC, a una temperatura $-t_1$ ºC < $-t_0$ ºC.

Se añaden m_2 g de hielo fundente (a 0 ºC), y el conjunto, cuando se establece el equilibrio térmico, queda a $-t_0$ ºC. A continuación llega al recipiente un chorro de agua líquida a t_2 ºC > 0 ºC con un gasto de g cm^3/ min.

Se pide calcular el tiempo que ha de transcurrir para que la temperatura sea de t ºC, siendo $0 < t < t_2$. (Todos los calores específicos y latentes de cambio de estado se consideran constantes, excepto el del agua líquida, que se supone dado por la ecuación $c_2 = a + bt$, siendo a y b dos constantes.)

Solución:

Si llamamos m_1' a la masa de sólido que se fundirá cuando el hielo se enfríe desde 0ºC hasta $-t_0$ºC, y l_1 al calor latente de fusión del sólido:

$$(m_1c_1 + C)(t_1 - t_0) + m_1'l_1 = m_2c_2t_0 \Rightarrow m_1' = -\frac{(m_1c_1 + C)(t_1 - t_0) - m_2c_2t_0}{l_1}$$

En el tiempo z entran al depósito g·t gramos de agua a t_2; se tendrá:

$$(m_1 - m_1')l_1 + (m_1c_1' + C)(t + t_0) + m_2c_2t_0 + m_2l_2 + m_2\int_0^t (a + bt)dt = gz\int_t^{t_2} (a + bt)dt$$

Sustituyendo y operando:

$$z = \frac{m_1l_1 + (m_1c_1 + C)(t_1 - t_0) + (m_1c_1' + C)(t + t_0) + m_2\left(l_2 + at + \frac{bt^2}{2}\right)}{g\left(a(t_2 - t) + \frac{1}{2}b(t_2^2 - t^2)\right)}$$

7.4.- En un calorímetro adiabático de capacidad calorífica C = 56 cal / ºC que contiene 206 g de hielo a –11ºC se introducen 100 g de vapor de agua saturado seco a 100ºC. Calcular la temperatura final de la mezcla al llegar al equilibrio térmico.

Datos: calor específico del hielo, c_h = 0,5 cal / g ºC = cte; calor latente de fusión del hielo, l_h = 80 cal / g; calor latente de vaporización del agua, r_v = 540 cal / g.

La presión atmosférica es la normal.

Solución:

El hielo empezará su fusión a 0ºC, para lo que se necesitan (56 + 206·0,5)·11 = 1749 cal, y una vez a esta temperatura, para su fusión completa, 206·80 = 16480 cal. Es decir, la fusión total del hielo requiere una cantidad de energía calorífica de 18229 cal.

Como el vapor de agua al condensarse cede 540·100 = 54000 cal, no sólo se fundirá todo el hielo, sino que se elevará su temperatura por encima de 0ºC. Para calentar el calorímetro y el agua líquida hasta 100ºC hacen falta (56 + 206·1)·100 = 26200 cal.

Como 18229 + 26200 = 44429 < 54000, sólo se condensará parte del vapor, y la temperatura final será de 100ºC.

Si llamamos m_v a la masa de vapor que se condensa, se tendrá: 44429 = 540m_v, de donde m_v = 82,27 g. En resumen, estado final:

Temperatura = 100ºC, quedando en estado de vapor 17,73 g.

7.5.- La ecuación térmica por la que se rige el comportamiento de un gas perfecto de un cierto gas es P v / R T = 1 + a P / T, y su ecuación energética es u = b + cT, en las que R, a, b, y c son constantes específicas conocidas. Se pide para dicho gas:

1) Dibujar el diagrama del factor de compresibilidad, es decir, obtener el haz de isotermas | $Z = f(P)|_T$.

2) Obtener las capacidades caloríficas específicas del gas a volumen constante (c_v) y a presión constante (c_p), así como los calores latentes (l_v y h_p).

3) Un globo de paredes perfectamente elásticas, impermeables, adiabáticas y de capacidad calorífica nula, contiene una masa m, conocida, del referido gas, que se calienta a presión constante desde T_1 hasta T_2. Calcular el incremento de su energía interna, el calor intercambiado y el trabajo en el referido proceso.

Aplicación numérica: R = 0,29 kJ / kg K; c= 0,71 kJ / kg K; m= 1 kg; T_1 = 300 K; T_2 = 600 K.

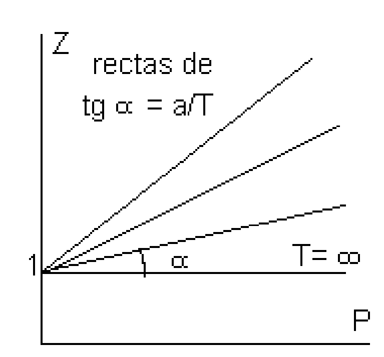
Solución:

1) La ecuación térmica dada se puede escribir de las siguientes tres formas:

$$P = \frac{RT}{v - aR} \qquad v = aR + \frac{RT}{P} \qquad T = P\left(\frac{v}{R} - a\right)$$

$$Pv = ZRT \Rightarrow P\left(aR + \frac{RT}{P}\right) = ZRT \Rightarrow \boxed{Z = 1 + \frac{a}{T}P}$$

Expresión cuya representación gráfica es bien sencilla:



$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c \Rightarrow \underline{c_v = c} \qquad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P ; \quad h = u + Pv =$$

$$= (b + cT) + (RT + aRP) \Rightarrow \boxed{c_p = c + R}$$

$$l_v = \left.\frac{\delta q}{dv}\right]_T = P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = P \Rightarrow \boxed{l_v = P}$$

$$h_p = \left.\frac{\delta q}{dP}\right]_T = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = P\frac{-RT}{P^2} \Rightarrow \boxed{h_p = \frac{-RT}{P}}$$

3)

$$\Delta u_1^2 = u_2 - u_1 = c(T_2 - T_1) \Rightarrow U_2 - U_1 = mc(T_2 - T_1)$$

$$\left.q_{1,2}\right]_p = q_1^2 = h_2 - h_1 = (c + R)(T_2 - T_1) \Rightarrow Q_{1,2} = m(c + R)(T_2 - T_1)$$

$$w_{1,2} = P(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1) \Rightarrow W_{1,2} = mR(T_2 - T_1)$$

Sustituyendo valores: $\boxed{\Delta U = 213 \text{ kJ}; \quad Q_{1,2} = 300 \text{ kJ}; \quad W_{1,2} = 87 \text{ kJ}}$

7.6.- Para presiones no excesivamente elevadas, el coeficiente de JOULE-THOMSON de un gas satisface la ecuación de Van der Waals es:

$$\mu(p,T) = \frac{1}{cp}\left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R_2T_2}\right)$$

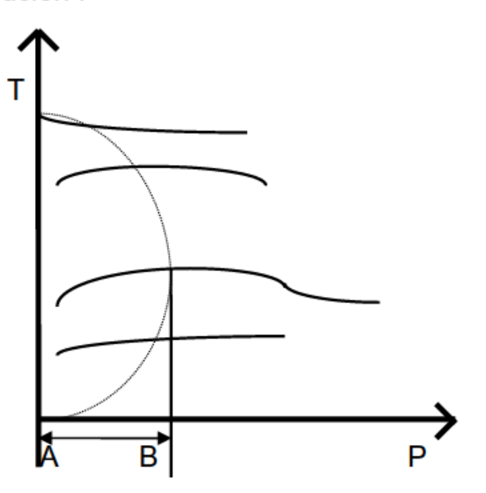
Donde a y bson constantes caracteristicas del gas.

Comprobar que, para cada presión, hay efevtivamente dos temperaturas de inversión y determinar estas para el gas N2 a la presión de 100 atm siendo las constantes del gas:

$a = 1{,}39$ atm.l^2/mol^2 b= 0,0391 l/mol .

Asi mismo deducir el coeficiente de Joule Thomson para un gas ideal y señalar si es o no posible el enfriamiento de un gas ideal mediante una laminación.

Solución :



Estamos efectivamente en la región AB. Para cada presión hay dos Temperaturas de inversión, pues J-T es una función de 2º grado.

$$\frac{2a}{RT} - \frac{3abp}{R_2T_2} - b = 0$$

Teniendo en cuenta que R = 0,082 atm l / K mol , resulta

$$\frac{2x1{,}39}{0{,}082T}\left(\frac{l}{mol}\right) - \frac{3x1{,}39x0{,}0391x100}{0{,}082^2T^2}\left(\frac{l}{mol}\right) - 0{,}0391(l/mol) = 0$$

$$\frac{33{,}902}{T} - \frac{2424{,}85}{T^2} - 0{,}0391 = 0 \quad \boxed{\begin{cases} T_1 = 78{,}66K \\ T_2 = 788{,}39K \end{cases}}$$

Puesto que

$$\boxed{\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)h}$$

Y para un gas ideal h = h(T), resulta evidentemente que • J-T = 0. Esto nos pone de manifiesto que no es posible el enfriamiento de un gas ideal mediante laminación.

7.7 Teniendo en cuenta la relación $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$,determinar el coeficiente de Joule Thomson de un gas cuya ecuación de estado térmica es $p(v-b) = RT$, siendo, b=52cm3/mol. Se considera que cp es aproximadamente constante e igual a 7/2R.

Comprobar que dicho gas no se puede enfriar mediante un proceso de laminación, cualquiera que sea el estado en que se encuentre y calcular la temperatura final que alcanzaría cuando se le somete a un proceso de laminación desde el estado 1(p1 = 50bar, T1= 400 K) hasta la presión p2 = 5 bar.

Solución :

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}$$

$$v = \frac{RT}{p} + b;; T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)p - v = \frac{TR}{p} - v = -b$$

$$\mu_{J-T} = -\frac{b}{c_p}$$

En una laminación h= cte, luego la variación de temperatura está ligada a la presión, según $dT = -\frac{b}{c_p}dp$

Por tanto, al producirse una caída de presión la temperatura aumenta.

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T} dp = -\frac{b}{c_p}\Delta p = -\frac{52x10^{-6}}{7/2R} 45x10^5 = 8{,}04$$

T2 = 408,04 K

7.8.- Contestar a las siguientes preguntas:

1) Un gas ideal de $c_p = \frac{5}{2}R$, experimenta un proceso de ecuación $p = k_v$, donde k es una cierta constante. Determinar la capacidad térmica especifica del gas para dicho proceso.

2) Comprobar las relaciones siguientes:

a) $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{k_T}{\alpha}$

b) $c_h - c_u = v \frac{c_p}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} + \frac{c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}$

3) Hallar la temperatura y la curva de Boyle para un gas que satisface la ecuación de estado de Berthelot.
Así mismo, comprobar que a la temperatura de Boyle se anula el primer coeficiente del virial.

4) Utilizando el diagrama del factor de compresibilidad, determinar:

a) La presión que existe en un depósito de 400 litros y que contiene 80 kg de $C0_2$ a 75 C.

b) La máxima temperatura a que se puede calentar un deposito de 160 l que contiene 7 kg de CH_4, si la máxima presión que soporta es de 70 bar.

Solución:

1)

$$\partial q - pdv = du = c_v dT$$

$$cdT = pdv + c_v dT$$

p=kv

$$\frac{c - c_v}{R}(pdv + vkdv) = pdv$$

$$pdv = \frac{pdp}{k} \quad \} \quad \frac{c - c_v}{R} 2p = p$$

pdv + vdp = RdT

pdv + vkdv = R dT

$$\boxed{c = \frac{R}{2} + c_v = 2R}$$

2-a)

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v}{p\beta} = c_v \frac{k_T}{\alpha}}$$

2-b)

$$c_u = \frac{\partial q}{\partial T} \Big]_u \qquad \partial q = du + pdv \qquad \frac{\partial q}{\partial T} \Big]_u = p\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_u = -p \frac{c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}$$

$$c_h = \frac{\partial q}{\partial T} \Big]_h \qquad \partial q = dh - vdp \qquad \frac{\partial q}{\partial T} \Big]_h = -v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = v \frac{c_p}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}$$

Por tanto

$$\boxed{c_h - c_u = v\frac{c_p}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} + p\frac{c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}}$$

3)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \qquad pv = \frac{RT}{1-b/v} - \frac{a}{Tv}$$

La ecuación de Boyle une los puntos de las isotermas de Amagat cuya pendiente es nula

$$\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T = \frac{-RT\dfrac{b\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{v^2}}{\left(1-b/v\right)^2} + \frac{a}{Tv^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\frac{RbT}{\left(1-b/v\right)^2} = \frac{a}{T} \qquad T = \left[\frac{a\left(1-b/v\right)^2}{Rb}\right]^{1/2}$$

Temperatura de Boyle

$$\lim_{p\to 0} \frac{\partial (pv)}{\partial p}\Big]_T = 0 \qquad \boxed{T_B = \left(\frac{a}{Rb}\right)^{1/2}}$$

$$z = 1 + Bp + cp^2$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = B + 2cp + \ldots$$

$$\lim_{p\to 0}\frac{\partial z}{\partial p} = B = \lim_{p\to 0}\frac{\partial (pv)}{\partial p}\Big]_T$$

4-a)Entramos en el diagrama del factor de compresibilidad con los valores de v'_R y T'_R

$$v'_R = \frac{vp_c}{RT_c} = \frac{Vp_c}{mRT_c} = \frac{0{,}4x10^{-3}x72{,}9x1{,}013x10^5}{80\dfrac{8{,}31}{44}304{,}2} = 0{,}634$$

$$\Big\} z = 0{,}67$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{233+75}{30412} = 1{,}14$$

$$p = \frac{NzRT}{v} = \frac{1818{,}18x0{,}67x8{,}31x348}{0{,}4} = \boxed{88{,}07 bar}$$

4-b)

$$p_R = \frac{p}{p_c} = \frac{70}{45{,}8x4013} = 1{,}51$$

$$\}z = 0{,}92$$

$$v'_R = \frac{vpc}{RT_c} = \frac{0{,}365x45{,}8x1{,}013x10^5 x10^{-3}}{8{,}31x190{,}7} = 1{,}068$$

$$N = \frac{7000}{16} = 437{,}5mol \;\; ; \;\; v = \frac{160}{437{,}5} = 0{,}365 \quad l/mol$$

$$T = \frac{pv}{NZR} = \frac{70x10^5 x0{,}16}{437{,}5x0.92x8{,}314} = \boxed{334{,}69K}$$

7.9.- La esfera de la figura, de radios R_1 = 1 cm y R_2 = 2 cm, es de un material rígido, indilatable, cuyo coeficiente de transmisión de calor por conducción es K = 1/3645 cal/(cm s ºC) considerándose despreciable su capacidad calorífica. Interiormente está completamente llena de agua líquida, que se supone indilatable.

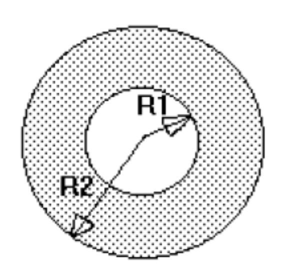
Se introduce en el congelador de la nevera, a -23º C y se saca, transcurrido el suficiente tiempo, cuando se ha establecido el equilibrio térmico. La temperatura de la atmósfera es de 27º C.

Suponiendo que no hay cambio de volumen en la fusión, y que ésta se produce a los 0º C, calcular:

1) Tiempo que transcurre hasta que comienza a fundirse el hielo del interior.
2) Tiempo que tarda en fundirse el hielo.

c_h = 0,5 cal/(g ºC); r_f = 80 cal/g; ρ H_2O = 1 g/cm

Se supondrá que solamente se transmite el calor por conducción.



Solución:

1)

$$\dot{Q} = -K.4.\pi.r^2.\frac{dT}{dr}$$

$$\dot{Q}.\int_{R2}^{R1}\frac{dr}{r^2} = -4.\pi.K.\int_{T2}^{T}dT$$

$$\dot{Q} = 4.\pi.K.\frac{T_2 - T}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} = \frac{dQ}{dt} = \frac{m.c_h.dT}{dt}$$

$$\frac{4.K.\pi}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}}.\frac{.dt}{m.c_h} = \frac{dT}{T_2 - T};H = \frac{4.K.\pi}{\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)m.c_h}$$

$$H.\int_0^{t1}dt = \int_{250}^{273}\frac{dT}{T_2 - T}$$

$$t_1 = \frac{m.c_h.(R_2 - R_1)}{4.K.\pi.R_1.R_2}.\ln\frac{50}{27} = \frac{R_1^{\ 2}.\rho_h.c_h}{3.K}.\left(1 - \frac{R_1}{R_2}\right)\ln\frac{50}{27} = \boxed{187,15s}$$

$$m = (4/3).\pi.R_1^{\ 3}.\rho_h$$

2)

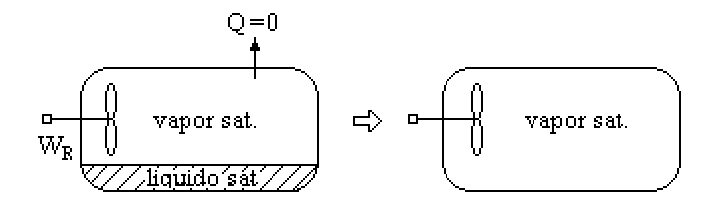
$$\dot{Q} = 4.K.\pi.\frac{T_2 - T_0}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} = \frac{dQ}{dt} = \frac{r_f.dm}{dt}$$

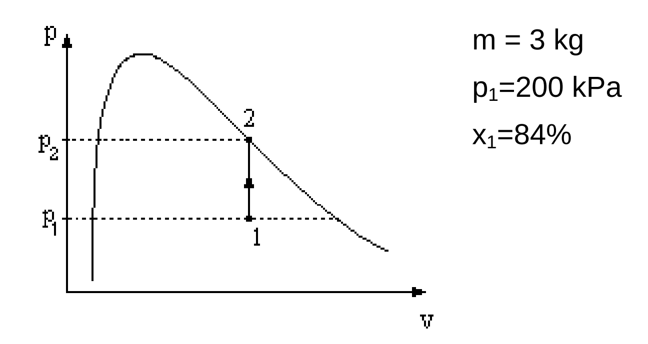
$$\int_0^{t2} 4.K.\pi.\frac{T_2 - T_0}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} dt = \int_0^{m} r_f.dm$$

$$\boxed{t_2 = 1800s}$$

7.10.- Un depósito rígido, bien aislado, contiene 3kG de una mezcla bifásica líquido-vapor de H_20 a 200 kPa con un titulo del 84%. Una rueda de paletas agita la mezcla hasta que en el tanque sólo hay vapor saturado. Para el agua, determinar la cantidad de energía transferida en forma de trabajo en kJ.

Solución:





m = 3 kg

p_1=200 kPa

x_1=84%

Como el recipiente esta bien aislado Q_{12} = 0, y al ser rígido el proceso se desarrolla a volumen constante por lo que W'_{12} = 0.

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica a sistemas cerrados:

$$\left.\begin{array}{l} Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1 \\ W_{12} = W'_{12} - |W_{R12}| \end{array}\right\} \Rightarrow |W_{R12}| = U_2 - U_1 = m \cdot (u_2 - u_1)$$

Obtenemos de las tablas de vapor húmedo:

$$p_1 = 200 \text{ kPa} = 2 \text{ bar} \Rightarrow \begin{cases} u' = 504{,}49 \dfrac{kJ}{kg} \\ u'' = 2.529{,}5 \dfrac{kJ}{kg} \end{cases}$$

$$u_1 = u'_1 + x_1 \cdot (u''_1 - u'_1)$$

$$u_1 = 504{,}49 + 0{,}84 \cdot (2.529{,}5 - 504{,}49) == 2.205{,}49 \frac{kJ}{kg}$$

Para calcular u_2, sabemos que $u_2 = u''_2$, pero no sabemos la presión. Como $v_1 = v_2$, podemos calcular v_2 y después hallar la presión correspondiente a $v_2 = v''_2$.

$$v_1 = v'_1 + x_1 \cdot (v''_1 - v'_1)$$

$$v_1 = 1{,}0605 \cdot 10^{-3} + 0{,}84 \cdot \left(0{,}8857 - 1{,}0605 \cdot 10^{-3}\right) = 0{,}74415 \frac{m^3}{kg}$$

La presión correspondiente a $v_1 = v_2 = v''_2 = 0{,}74415 \frac{m^3}{kg}$ está entre 2 bar y 2,5bar.

$$p = 2bar \Rightarrow v'' = 0{,}8857 \frac{m^3}{kg}$$

$$p = xbar \Rightarrow v'' = 0{,}74415 \frac{m^3}{kg}$$

$$p = 2{,}5bar \Rightarrow v'' = 0{,}7187 \frac{m^3}{kg}$$

$$\begin{cases} (2 - 2{,}5) \rightarrow (0{,}8857 - 0{,}7187) \\ (x - 2{,}5) \rightarrow (0{,}7441 - 0{,}7187) \end{cases} \Rightarrow p_2 = x = 2{,}42377 \text{ bar}$$

Luego la energía interna buscada será la correspondiente a la presión p_2, operando de la misma forma:

$$p = 2bar \Rightarrow u'' = 2.529{,}9 \frac{m^3}{kg}$$

$$p = 2{,}42377bar \Rightarrow u'' = x \frac{m^3}{kg}$$

$$p = 2{,}5bar \Rightarrow u'' = 2.537{,}2 \frac{m^3}{kg}$$

$$\begin{cases} (2 - 2{,}5) \rightarrow (2.537{,}2 - 2.529{,}5) \\ (2{,}42377 - 2) \rightarrow (x - 2.529{,}5) \end{cases} \Rightarrow u_2 = x = 2.536{,}02 \frac{kJ}{kg}$$

Sustituyendo en la ecuación inicial:

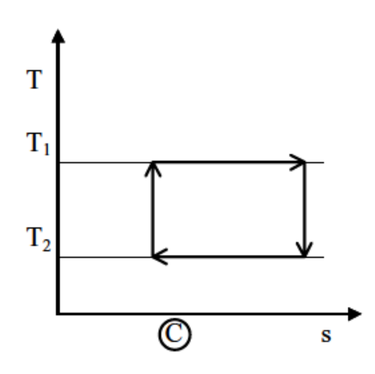
$$|W_{R12}| = m \cdot (u_2 - u_1) = 3 \cdot (2.536{,}02 - 2.205{,}79) = \boxed{991{,}6kJ}$$

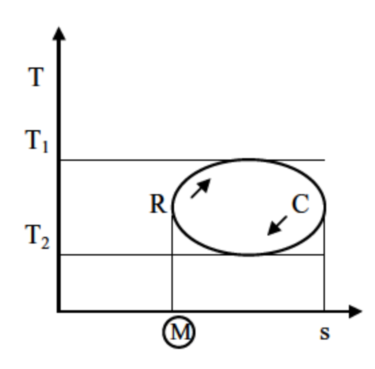
CAPÍTULO VIII

El Segundo Principio de la Termodinámica. Procesos Reversibles e Irreversibles.

8.1. Sean dos máquinas térmicas reversibles M y C. La máquina C es una máquina de Carnot funcionando entre los depósitos térmicos de temperaturas T_1 y T_2, siendo $T_1 > T_2$. El proceso cíclico que experimenta el agente de transformación de la máquina M es un ciclo arbitrario, siendo T_1 y T_2 las temperaturas extremas a las que intercambia calor.

Demostrar, utilizando la igualdad de Clausius, que el rendimiento térmico de la máquina M es menor que el de la máquina de Carnot C.





Solución:

Para la máquina M:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \oint_R \frac{\delta Q}{T} + \oint_C \frac{\delta Q}{T}$$

Donde R representa la fracción del ciclo en la que recibe calor y C en la que cede.

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = \oint_C \frac{|\delta Q|}{T}$$

$$\int_R \frac{\delta Q}{T} > \int_R \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\int_C \frac{\delta Q}{T} < \int_C \frac{|\delta Q|}{T_2} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

$$\frac{|Q_2|}{T_2} > \int_C \frac{|\delta Q|}{T} = \int_R \frac{\delta Q}{T} > \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

$$-\frac{|Q_2|}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \Rightarrow \qquad \eta_M < \eta_C$$

8.2. Una máquina frigorífica de Carnot, funciona entre las dos siguientes fuentes térmicas:

Fuente fría. una masa de agua de 10 Kg, inicialmente a t_1 = 27 ºC y P_1 a 1 atm (la presión se mantiene en todo momento constante

Fuente caliente: una masa de vapor de 3,5 Kg, inicialmente a t_1 = 100 ºC y título x_1 = 0,01, contenida en un cilindro cerrado por un émbolo que se desplaza sin rozamiento, en contacto exterior con la atmósfera a p_a = 1 atm.

La máquina funciona de modo reversible hasta que el agua de la fuente fría se encuentra a -23 ºC, lo cual ocurre al cabo de 1 hora y en ese momento se para.

Calcular:

1) Potencia media consumida por la máquina durante la hora de funcionamiento, y coeficientes de eficiencia máxima y mínima.
2) Título de vapor en la fuente caliente al cabo de la hora de funcionamiento.

Se considera que no hay cambio de volumen en la fusión del agua sólida, y que tanto el hielo como el líquido tienen un coeficiente de dilatación nulo.

Solución:

1) En un momento dado, siendo T_v y T las temperaturas de las fuentes caliente y fría respectivamente, se tiene:

$$\frac{dQ_0}{T}+\frac{dQ}{T_V}=0 \qquad dQ=dQ_0\cdot\frac{T_V}{T}$$

$$dW=dQ_0+dQ=dQ_0\cdot\left(1-\frac{T_V}{T}\right)$$

Frío necesario para disminuir la Temperatura del agua en dT:

$$dQ_0^{'}=-m_l\cdot c_1\cdot dT=-10\cdot 4{,}19\cdot dT$$

Trabajo para pasar el agua de 27 ºC a 0 ºC:

$$W^{'}=-\int_{300}^{273}10\cdot 4{,}19\left(1-\frac{373}{T}\right)dT=10\cdot 4{,}19\cdot 27+10\cdot 4{,}19\cdot 373\cdot\ln\frac{273}{300}=-342{,}65\ \text{KJ}$$

Calor para pasar una masa dm_l de agua a 0 ºC a hielo a 0 ºC:

$$dQ_0^{''}=dm_l\cdot r_f$$

Trabajo requerido para solidificar el agua:

$$W^{''}=10\cdot 335\cdot\left(1-\frac{373}{273}\right)=-1227{,}1\ \text{KJ}$$

Frío necesario para disminuir la temperatura del hielo en dT:

$$dQ_0^{''}=-m_h\cdot c_h\cdot dT=-10\cdot 2\cdot dT$$

Trabajo necesario para enfriar el hielo de 0 ºC a -23 ºC:

$$W^{'''}=-\int_{300}^{273}10\cdot 2\cdot\left(1-\frac{373}{T}\right)dT=10\cdot 2\cdot 23+10\cdot 2\cdot 373\cdot\ln\frac{250}{273}=-196.561\ \text{KJ}$$

Potencia media:

$$Pot_{media}=\frac{W^{'}+W^{''}+W^{'''}}{3600}=\frac{1766{,}31}{3600}=490{,}64\ \text{W}$$

$$\varphi=-\frac{dQ_0}{dQ_0+dQ}=-\frac{dQ_0}{dQ_0\left(1-\frac{T_V}{T}\right)}=\frac{T}{T_V-T}$$

$$\frac{300}{73} = 4{,}11$$

$$\frac{250}{123} = 2{,}03$$

2)

$$|Q| = Q_0^{'} + |W^{'}| + Q_C^{''} + |W^{''}| + Q_0^{'''} \cdot |W^{'''}|$$

$$|Q| = 10 \cdot 4{,}19 \cdot 373 \cdot \ln\frac{300}{273} + 10 \cdot 335 \cdot \frac{373}{273} + 10 \cdot 2 \cdot 373 \cdot \ln\frac{273}{250} = 6707{,}66 \;\; \text{KJ}$$

$$m_{evaporada} = \frac{|Q|}{r} = \frac{6707.66}{2250} = 2{,}981 \;\; \text{Kg}$$

El título final será;

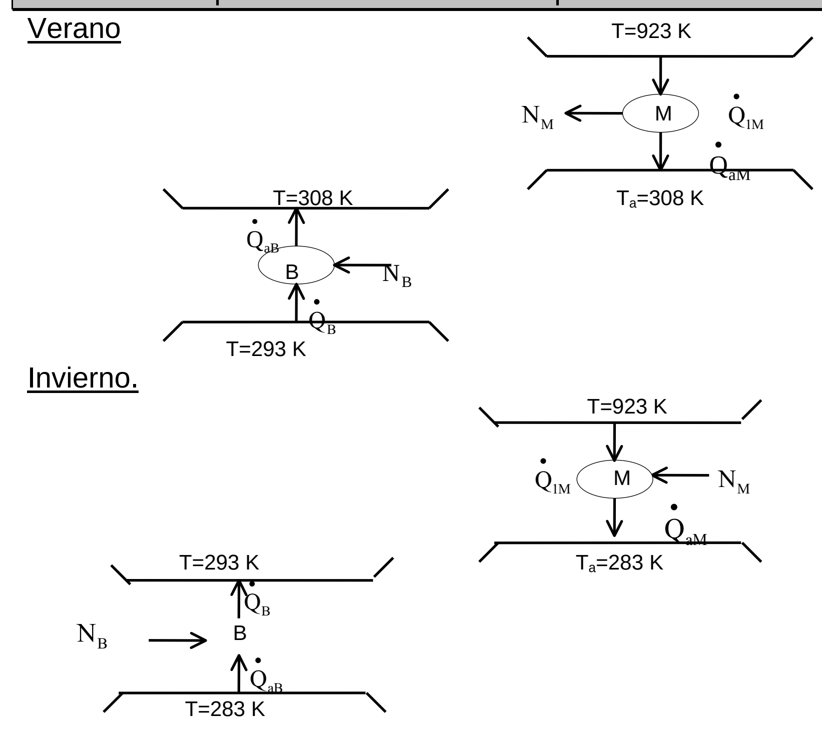
$$\boxed{x_2} = \frac{3{,}5 \cdot 0{,}01 + 2{,}981}{3{,}5} = \boxed{0{,}95}$$

8.3. Un local comercial se quiere mantener a 20 ºC mediante una termobomba. La temperatura ambiental es de 35 ºC en verano y de 10 ºC en invierno. las pérdidas de calor a través de las paredes y ventanas del local se han estimado en 3,5 Kw por cada grado de diferencia de temperatura entre el local y el exterior.

Con el fin de accionar la termobomba se dispone de un máquina térmica que funciona entre un depósito térmico de 650 ºC y la atmósfera y tal que la potencia suministrada por ella es exactamente igual que la requerida por la termobomba.

Para las condiciones de funcionamiento de invierno y de verano, de terminar el calor cedido en la unidad de tiempo por el depósito de calor de 650 ºC y el calor neto intercambiado con la atmósfera, también por unidad de tiempo, suponiendo:

1) Que la termobomba y la máquina térmica son reversibles
2) Que tanto en verano como en invierno, el coeficiente de eficiencia de la termobomba y el rendimiento térmico de la máquina son de 60% y el 80% de sus respectivos valores máximos posibles.



Solución:

a) En verano la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de la habitación es:

$$35 - 20 = 15 \ \ ^oC$$

Luego, el calor trasmitido es:

$$\dot{Q} = 15 \cdot 3{,}5 = 52{,}5 \ \ KW$$

La potencia frigorífica de la bomba deberá ser $\dot{Q}$. Por tanto:

$$\dot{Q}_B = 52{,}5 \ \ KW$$

Puesto que:

$$\varepsilon_B = \frac{T}{T_a - T} = \frac{293}{308 - 293} = 19{,}53$$

y además:

$$\varepsilon_B = \frac{-\dot{Q}_B}{N_B} = 19{,}53$$

luego:

$$N_B = -2{,}69 \ \text{KW}$$

La potencia suministrada por la máquina térmica es igual a:

$$\boxed{N_M = 2{,}69 \ \text{KW}}$$

Por tanto:

$$\boxed{\dot{Q}_{aB}} = N_B - \dot{Q}_B = -2{,}69 - 52{,}5 = \boxed{-55{,}19 \,\text{kW}}$$

El rendimiento de la máquina térmica:

$$\eta_M = 1 - \frac{308}{923} = 0{,}66 = \frac{N_M}{\dot{Q}_{1M}}$$

Luego:

$$\dot{Q}_{1M} = \frac{N_M}{0{,}66} = 4{,}04 \ \text{kW}$$

$$\boxed{\dot{Q}_{aM}} = N_M - \dot{Q}_{1M} = \boxed{-1{,}35 \text{kW}}$$

Luego el calor neto intercambiado con la atmósfera es:

$$\dot{Q}_a = \dot{Q}_{aM} + \dot{Q}_{aB} = -56{,}54 \ \text{KW}$$

b)

$$\dot{Q}_B = 52{,}5 \qquad \Rightarrow \qquad \varepsilon_B' = 0{,}6 \frac{T}{T_a - T} = 11{,}72 = \frac{-\dot{Q}_B}{N_B'}$$

$$N_B' = -4{,}48 \ \text{KW} \qquad\qquad N_M' = 4{,}48 \ \text{KW}$$

$$\dot{Q}_{aB}' = N_B' - \dot{Q}_B = -56{,}98 \ \text{KW}$$

$$\eta_M' = 0{,}8 \cdot \eta = 0{,}53 = \frac{N_M'}{\dot{Q}_{1M}'}$$

$$\dot{Q}_{1M}' = 8{,}45 \ \text{KW}$$

$$Q_{aM}' = N_M' - \dot{Q}_{1M} = 4{,}48 - 8{,}45 = -3{,}97 \ \text{KW}$$

$$\boxed{\dot{Q}_a'} = \dot{Q}_{aM}' + \dot{Q}_{aB}' = \boxed{-60{,}95 \,\text{KW}}$$

a) Pérdidas de calor:

$$3{,}5 \cdot 10 = 35 \ \text{KW}$$

En éste caso:

$$\dot{Q}_B = -35 \ \text{KW}$$

$$\varepsilon_B = -\frac{Q_B}{N_B} = \frac{T}{T - T_a} = \frac{293}{293 - 283} = 29{,}3$$

$$N_B = -1{,}19 \ \text{KW} \qquad\qquad N_M = 1{,}19 \ \text{KW}$$

Como antes:

$$\dot{Q}_{aB} = N_B - \dot{Q}_B = -1{,}19 + 35 = 33{,}81 \ \text{KW}$$

$$\eta_M = 1 - \frac{283}{923} = 0{,}69$$

$$\eta_M = \frac{N_M}{\dot{Q}_{1M}}$$

$$\dot{Q}_{1M} = 1{,}72 \ \text{KW}$$

$$\dot{Q}_{aM} = N_M - \dot{Q}_{1M} = 1{,}19 - 1{,}72 = -0{,}53 \ \text{KW}$$

El calor intercambiado con la atmósfera:

$$\dot{Q}_a = \dot{Q}_{aM} = \dot{Q}_{aB} = 33{,}28 \ \text{KW}$$

b) Para las máquinas irreversibles:

$$\varepsilon'_B = 0{,}6 \cdot \frac{T}{T - T_a} = 17{,}58 = \frac{\dot{Q}_B}{N'_B} \qquad \Rightarrow \qquad N'_B = -1{,}99 \ \text{KW}$$

$$N'_M = 1{,}99 \ \text{KW}$$

$$\dot{Q}'_{aB} = N'_B - \dot{Q}_B = -1{,}99 + 35 = 33{,}01 \ \text{KW}$$

$$\eta'_M = 0{,}8 \cdot \left(1 - \frac{283}{923}\right) = 0{,}55$$

$$\eta' = \frac{N'_M}{\dot{Q}'_{1M}}$$

$$\boxed{\dot{Q}'_{1M} = 3{,}62 \ \text{KW}}$$

$$\dot{Q}'_{aM} = N'_M - \dot{Q}'_{1M} = -1{,}63 \ \text{KW}$$

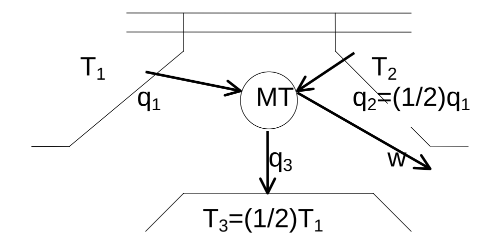
$$\boxed{\dot{Q}_a} = \dot{Q}'_{aM} + \dot{Q}'_{aB} = -1{,}63 + 33{,}01 = \boxed{31{,}38 \, \text{kW}}$$

8.4. En una máquina térmica reversible el agente de transformación intercambia calor con 3 depósitos térmicos de temperaturas T_1, T_2 = 4/5T_1 y T_3, = ½ T_1. Por cada unidad de masa, recibe el calor q_1 del depósito T_1 y el calor q_2 = ½ q_1 del depósito T_2.

Determinar el rendimiento de la máquina, el trabajo y el calor intercambiado con el depósito T_3 y dibujar en los diagramas p-v, T-s y h-s el posible proceso cíclico que describirá el agente de transformación suponiendo:

1) Que es un gas ideal.
2) Que es un vapor húmedo.

Así mismo, determinar el coeficiente de deficiencia de una máquina frigorífica reversible en la que el refrigerante intercambia las mismas cantidades de calor con esos 3 depósitos que la máquina térmica anterior, pero en sentido opuesto.



Solución:

$$\boxed{\eta} = \frac{w}{q_1+q_2} = 1+\frac{q_3}{q_1+q_2} = 1-\frac{T_3\cdot q_1\cdot\left(1/T_1+5/(2\cdot 4)(1/T_1)\right)}{(3/2)\cdot q_1} = 1-\frac{(1/2)(1+5/8)}{3/2} = \boxed{0{,}458}$$

Ya que:

$$\frac{q_1}{T_1}+\frac{q_2}{T_2}+\frac{q_3}{T_3}=0$$

Es decir:

$$\frac{q_1}{T_1}+\frac{5\cdot q_1}{2\cdot 4\cdot T_1}=0$$

$$\boxed{w} = 0{,}458\cdot\frac{3}{2}\cdot q_1 = \boxed{0{,}687\,q_1}$$

$$\boxed{c_3} = w-(q_1+q_2) = (0{,}687-1{,}5)\cdot q_1 = \boxed{-0{,}813\,q_1}$$

$$\varphi = \frac{0{,}813\cdot q_1}{0{,}687\cdot q_1} = 1{,}183$$

En efecto:

$$\varphi = -\frac{q_3}{q_1+(1/2)\cdot q_1+q_3} = \frac{\frac{T_3}{T_1}\cdot\frac{13}{8}\cdot q_1}{\frac{3}{2}\cdot q_1-\frac{T_3}{T_1}\cdot\frac{13}{8}\cdot q_1} = \frac{13/16}{3/2-13/16} = 1{,}183$$

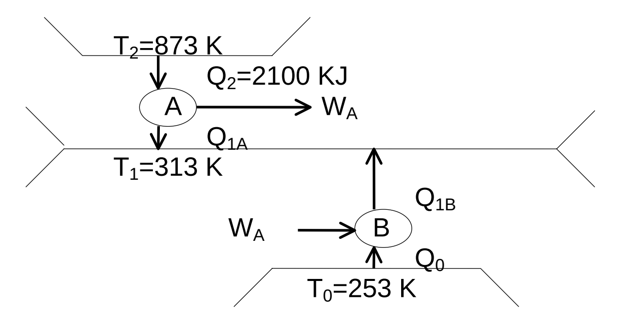
ya que

$$\frac{q_3}{T_3} = \cdot\left(\frac{q_1}{T_1}+\frac{5}{8}\,\frac{q_1}{T_1}\right) = -\frac{q_1}{T_1}(1+5/8) = -\frac{13}{8}\,\frac{q_1}{T_1}$$

8.5. Una máquina térmica reversible funciona entre dos depósitos de calor de temperaturas de 600 ºC y 40 ºC. Parte del trabajo suministrado por esta máquina térmica se utiliza para hacer funcionar una máquina frigorífica reversible, que cede calor a ese mismo depósito de temperatura de 40 ºC y produce el frío de un depósito de temperatura -20 ºC. El calor suministrado a la máquina térmica es de 2100 kJ y el trabajo neto obtenido de la planta combinada (máquina térmica y máquina frigorífica) es de 350 kJ.

Determinar:

1) El calor cedido al refrigerante por el depósito frío de -20 ºC y el calor neto intercambiable con el depósito de 40 ºC.
2) Repetir el apartado 1, siendo ahora el rendimiento de la máquina térmica y el coeficiente de eficiencia de la máquina frigorífica un 40% de sus respectivos valores máximos posibles.



Solución:

1)

$$W_A + W_B = 350 \text{ KJ}$$

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{313}{873} = 0{,}641$$

$$W_A = \eta_A \cdot Q_2 = 0{,}641 \cdot 2100 = 1346{,}1 \text{ KJ} \quad W_B = 350 - W_A = 350 - 1346{,}1 = -996{,}1 \text{ KJ}$$

$$\varphi_B = -\frac{Q_C}{W_B} = -\frac{Q_C}{Q_0 + Q_{1B}} = \frac{T_0}{T_1 - T_0} = \frac{253}{60} = 4{,}22$$

$$\boxed{Q_0} = -\varphi_B \cdot W_B = -4{,}22 \cdot (-996{,}1) = \boxed{4203{,}5 \text{ kJ}}$$

$$Q_{1A} = W_A - Q_2 = -753{,}9 \text{ KJ}$$

$$Q_{1B} = W_B - Q_0 = -5199{,}6 \text{ KJ}$$

$$Q_{1A} + Q_{1B} = \boxed{-5953{,}5 \text{ kJ}}$$

2)

$$\eta'_A = 0{,}4 \cdot \eta_A = \frac{W'_A}{Q_2} \qquad \Rightarrow \qquad W'_A = 0{,}4 \cdot W_A = 0{,}4 \cdot 1346{,}1 = 538{,}4 \text{ KJ}$$

$$W'_E = 350 - 538{,}4 = -188{,}4 \text{ KJ}$$

$$\varphi'_B = 0{,}4 \cdot \varphi_B = 0{,}4 \cdot 4{,}22 = 1{,}688 = -\frac{Q'_0}{W'_B}$$

$$\boxed{Q'_0 = 318 \text{ KJ}}$$

$$Q'_{1A} = W'_A - Q_2 = 538{,}4 - 2100 = -1561{,}6 \ \ \text{KJ}$$

$$Q'_{1B} = W'_B - Q'_0 = -188{,}4 - 318 = -506{,}4 \ \ \text{KJ}$$

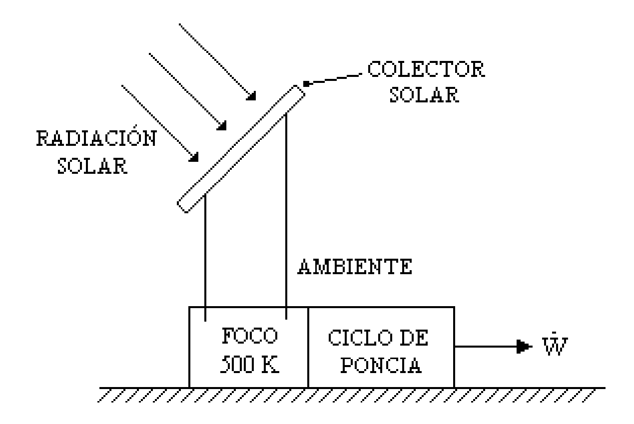
$$Q'_{1A} + Q'_{1B} = -2068 \ \ \text{KJ}$$

Nótese que el criterio de signos utilizados corresponde a considerar los intercambios de calor y trabajo bajo los agentes de transformación de las máquinas.

8.6. La figura representa un sistema que capta la radiación solar y la utiliza para producir electricidad mediante un ciclo de potencia. El captador solar recibe 0,315 kw de radiación solar por m^2 de superficie instalada y cede dicha energía a un foco cuya temperatura permanece constante e igual a 500 K. El ciclo de potencia recibe energía por transferencia de calor desde el foco, generando una potencia eléctrica de 1.000 kw y descargando calor a 20 ºC. Determinar:

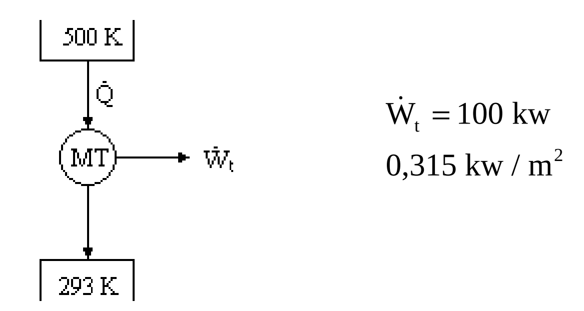
a) La superficie mínima del colector solar.

b) La superficie requerida si un 15% de la energía de la radiación incidente se pierde en la transferencia de calor del colector a los alrededores. Suponer en este caso un rendimiento térmico del ciclo del 27%.



Solución:

Se trata de una máquina térmica como la de la figura:



$\dot{W}_t = 100$ kw

$0,315$ kw / m^2

1) La superficie mínima se conseguirá cuando el calor $\dot{Q}$ absorbido por la máquina térmica del foco caliente sea mínimo. Como se desea mantener una potencia de 1.000 kw, tomamos un ciclo ideal de Carnot para el cuál conseguimos producir la potencia deseada absorbiendo la mínima cantidad de calor.

$$\eta_c = \frac{T_c - T_0}{T_c} = \frac{\dot{W}_t}{\dot{Q}}$$

$$\dot{Q} = \frac{\dot{W}_t}{\eta_c} = \frac{\dot{W}_t}{\frac{T_c - T_0}{T_c}} = \frac{1.000}{\frac{500 - 293}{500}} = 2.415 \text{ kw}$$

Como el colector solar recibe 0,315 kw/m^2:

$$s = \frac{\dot{Q}}{q} = \frac{2.415,45}{0,315} = 7.668,12 \text{ m}^2$$

2) En este caso el 15% de la radiación incidente se pierde y la máquina térmica tiene un η_t = 27%.

$$\eta_t = \frac{\dot{W}_t}{\dot{Q}} \quad \Rightarrow \quad \dot{Q} = \frac{\dot{W}_t}{\eta_t} = \frac{1.000}{0,27} = 3.703,7 \text{ kw}$$

Se supone que el colector solar sigue recibiendo 0,315 kw/m^2

$$s = \frac{\dot{Q}}{q} = \frac{3.703,7}{0,315} = 11.757,78 \text{ m}^2$$

Como se pierde el 15% de 0,315 kw/m^2, la energía capturada útil será:

$$0,315 \cdot (1 - 0,15) = 0,26775 \text{ kw / m}^2$$

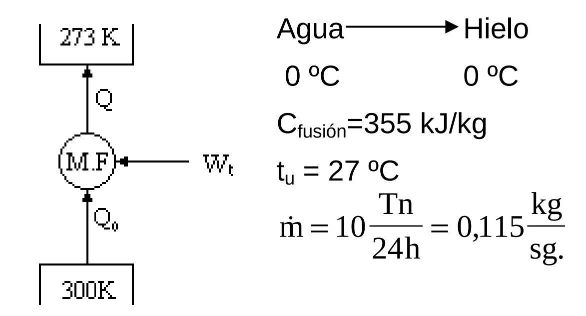
La superficie requerida, nos queda:

$$s = \frac{\dot{Q}}{q} = \frac{3.703,7}{0,26775} = 13.832,68 \text{ m}^2$$

8.7. Se quiere producir 10 t de hielo al día utilizando una máquina reversible. Calcular la potencia necesaria para pasar de líquido a 0 ºC a hielo a 0 ºC.

Datos: $C_{fusión\ hielo} = 355$ kJ/kg ; $T_u = 27$ ºC.

Solución:



Imaginamos una máquina frigorífica que trabaja entre 2 focos uno a 0 ºC y el otro a 27 ºC y que describe un ciclo de Carnot ideal reversible. Suponemos que la transferencia de calor en el sistema a 0 ºC es ideal. La eficiencia del ciclo será:

$$\varepsilon_c = \frac{Q_0}{|W_t|} = \frac{T_0}{T - T_0} = \frac{283}{300 - 273} = 10{,}11$$

El calor que será necesario para extraer del sistema a 0 ºC, vendrá dado por unidad de tiempo,

$$\dot{Q}_0 = \dot{m} \cdot c_f = 0{,}115 \cdot 335 = 38{,}77 = 38{,}77 \text{ kw}$$

y, por lo tanto:

$$|\dot{W}_t| = \frac{\dot{Q}_0}{\varepsilon_c} = \frac{38{,}77}{10{,}11} = 3{,}834\, kW$$

8.8. Un inventor sostiene que ha desarrollado una máquina térmica capaz de producir un trabajo neto de 410 kJ a partir de un consumo por transferencia de calor de 1.000 kJ. El sistema que ha inventado absorbe el calor de un foco de gases calientes cuya temperatura es de 500 K y descarga el calor a la atmósfera que está a 300 K. ¿Qué podrías decirle sobre su máquina?

Solución:

La máquina del inventor tiene un rendimiento de:

$$\eta_t = \frac{W_t}{Q} = \frac{410}{1.000} = 0{,}41 \qquad \Rightarrow \quad \eta_t = 41\ \%$$

Según Carnot, el máximo rendimiento que es posible alcanzar entre dos puntos de temperatura

$$\eta_t = \frac{T - T_0}{T} = \frac{500 - 300}{500} = 0{,}4 \qquad \Rightarrow \quad \eta_t = 40\,\%$$

Como el rendimiento alcanzado por la máquina del inventor es superior al alcanzado con la máquina ideal reversible de Carnot, resulta imposible la existencia de una máquina como la propuesta.

Si la máquina trabaja entre los focos T y T_0 y el calor absorbido es Q, la máxima cantidad de trabajo producida será:

$$W_t = \eta_c \cdot Q = \frac{T - T_0}{T} \cdot Q = \frac{500 - 300}{500} = 400\ \text{kJ}$$

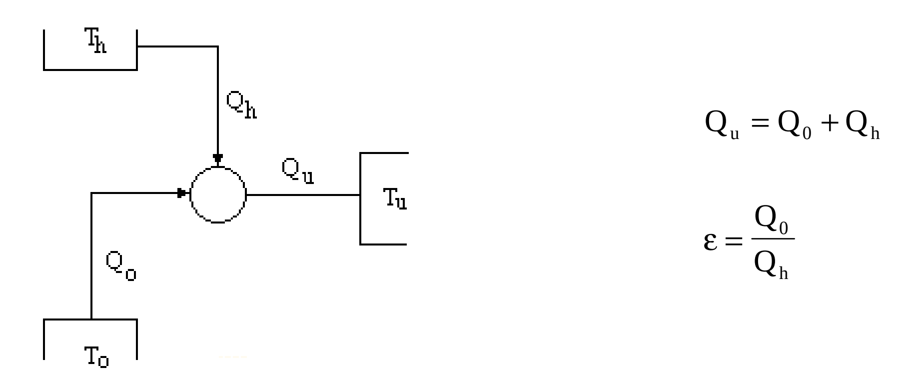
Cantidad inferior a la dada por el inventor. Por lo tanto, la máquina propuesta no puede existir. Nos reservamos la opinión sobre el inventor.

8.9. El principio de una máquina frigorífica de absorción se basa en elevar un calor Q_0 hasta una temperatura ambiente T_u, no mediante un cierto trabajo exterior, sino haciendo pasar un calor Q_h desde una temperatura $T_h > T_u$ hasta la temperatura ambiente.

El proceso que tiene lugar en una máquina frigorífica de absorción se valora mediante la relación de calores $\varepsilon = Q_0 / Q_h$.

Hallar el valor máximo de esta relación siendo constantes la temperatura T_0 a la que se absorbe el calor del recinto frío y la temperatura T_h a la cual se cede el calor a la máquina.

Solución:



$$Q_u = Q_0 + Q_h$$

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{Q_h}$$

Para hacer máxima esa relación, el proceso ha de ser reversible, libre de irreversibilidades y por tanto no debe existir destrucción de exergía. Es decir la capacidad de trabajo técnico del calor Q_h ha de ser igual a la capacidad de trabajo técnico del calor Q_0.

$$E_p = 0 \quad \Rightarrow \quad E_p = A_{t,Q_h} - A_{t,Q_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad A_{t,Q_h} = A_{t,Q_0}$$

Calculamos la capacidad de trabajo técnico A_{t,Q_h}:

$$A_{t,Q_h} = \eta_c \cdot Q_h = \frac{T_h - T_u}{T_h} \cdot Q_h$$

que sería la fracción de energía de Q_h que podría transformarse directamente en trabajo técnico mediante una máquina térmica reversible.

Por otra parte, genéricamente:

$$A_t = \eta_c \cdot Q_h = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \cdot Q$$

Resulta que valores de T > T_u , $\eta_c > 0$ la capacidad de trabajo técnico aumenta si al sistema se le cede calor y disminuye si a sistema se le absorbe calor.

Cuando T < T_u , $\eta_c < 0$, si al sistema se le cede calor A_t aumenta y si de le absorbe calor A_t disminuye teniendo en cuenta que en este caso Q se toma en valor absoluto según la expresión:

$$A_{Q_0} = \left(1 - \frac{T_u}{T_0}\right) \cdot Q_0 = \frac{T_0 - T_u}{T_0} \cdot Q_0 = \frac{T_u - T_0}{T_0} \cdot |Q_0|$$

$$\left.\begin{array}{l} T_u > T_0 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{T_u - T_0}{T_0} > 0 \\ Q_0 = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \ A_{Q_0} \ \text{aumenta}$$

Igualando ambas expresiones de trabajo técnico:

$$A_{t,Q_h} = A_{t,Q_0} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_h - T_u}{T_h} \cdot Q_h = \frac{T_u - T_0}{T_0} \cdot |Q_0|$$

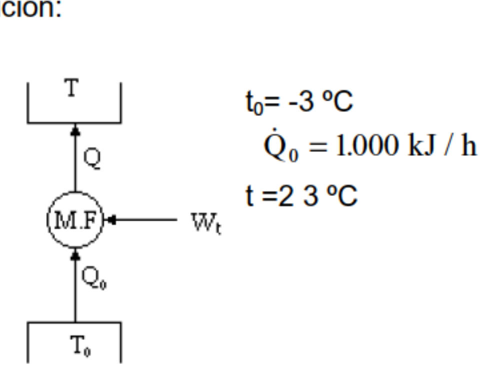
Obteniendo la relación:

$$\varepsilon_{rev} = \frac{Q_0}{Q_h} = \frac{T_h - T_u}{T_h} \cdot \frac{T_0}{T_u - T_o} = \eta_c \cdot \varepsilon_c$$

Donde η_c es el rendimiento de Carnot de un máquina entre T_h y T_u y ε_c es la eficiencia de una maquina de Carnot entre T_0 y T_u, ambas máquinas reversibles.

8.10. En régimen estacionario, un ciclo de refrigeración mantiene un comportamiento congelador a -3 ºC, absorbiendo energía por transferencia de calor desde los alimentos situados en su interior a un ritmo de 100 kJ/h. Si el ciclo descarga energía al entorno (23 ºC), determine la mínima potencia teórica en kw, necesaria para accionar el frigorífico.

Solución:



La potencia mínima necesaria será la que determine un máquina frigorífica reversible que trabaje entre ambos focos térmicos:

$$\varepsilon_c = \frac{T_0}{T - T_0} = \frac{270}{296 - 270} = 10{,}38$$

como:

$$\dot{Q}_0 = \frac{1.000\ \text{kJ}}{3.600\ \text{sg}} = 0{,}27\ \text{kw.}$$

la potencia pedida será:

$$\left|\dot{W}_t\right| = \frac{\dot{Q}_0}{\varepsilon_c} = \frac{0{,}27}{10{,}38} = 0{,}0267\ kW$$

8.11. Una masa m de aire (G.P. de γ = 1,4) encerrada en un cilindro a presión P_1 y ocupando el volumen V_1, experimenta los siguientes procesos:

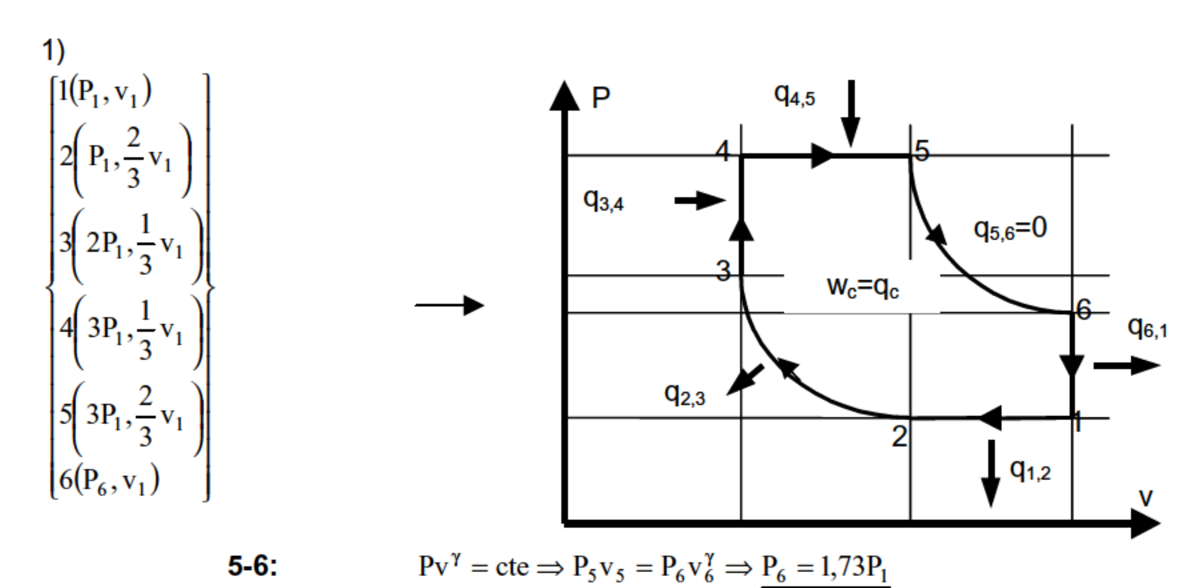
1-2: Se enfría isobáricamente hasta $V_2 = 2V_1 / 3$.
2-3: Compresión isoterma hasta $V_3 = V_1 / 3$.
3-4: Calefacción isócora hasta P4 = 3 P_1.
4-5: Expansión isóbara hasta $2 \cdot V_1 / 3 = V_2$.
5-6: Expansión adiabática reversible hasta V_1.
6-1: Enfriamiento isócoro hasta el estado inicial.

Se pide:
1) Representar el ciclo en el diagrama (P,v).
2) Área encerrada por el ciclo en el diagrama (P,v), en función de P_1 y V_1.
3) Presión media efectiva.
4) Rendimiento térmico del ciclo.

Solución

1)

$$\begin{Bmatrix} 1(P_1, v_1) \\ 2\left(P_1, \frac{2}{3}v_1\right) \\ 3\left(2P_1, \frac{1}{3}v_1\right) \\ 4\left(3P_1, \frac{1}{3}v_1\right) \\ 5\left(3P_1, \frac{2}{3}v_1\right) \\ 6(P_6, v_1) \end{Bmatrix} \longrightarrow$$



5-6: $Pv^{\gamma} = cte \Rightarrow P_5 v_5 = P_6 v_6^{\gamma} \Rightarrow \underline{P_6 = 1{,}73 P_1}$

2) $$\underline{A_{1,2,3,4,5,6,1} = A_c = w_c = q_c = \text{área sombreada}}$$

$$A_c = \underset{(P=cte)}{\int_{V_1}^{V_2} PdV} + \underset{(T=cte)}{\int_{V_2}^{V_3} PdV} + \underset{(V=cte)}{\int_{V_3}^{V_4} PdV} + \underset{(P=cte)}{\int_{V_4}^{V_5} PdV} + \underset{(Q=0)}{\int_{V_5}^{V_6} PdV} + \underset{(V=cte)}{\int_{V_6}^{V_1} PdV}$$

Para $T = cte$, la ecuación del proceso es $PV = cte$; en la adiabática, $PV^{\gamma} = cte$. Sustituyendo y operando se obtiene: $\boxed{Q_c = W_c = 0{,}88 P_1 V_1}$

3) Presión media efectiva: $$P_m = \frac{0{,}88 P_1 V_1}{V_1 - \frac{V_1}{3}} = \boxed{1{,}32 P_1}$$

4) Rendimiento térmico del ciclo: $$\eta_t = \frac{W_c}{\sum Q_i^+} = \frac{Q_c}{\sum Q_i^+} = \frac{\sum Q_i}{\sum Q_i^+} = \frac{W_c}{Q_{3,4} + Q_{4,5}}$$

$$Q_{3,4} = \Delta U_3^4 + W_{3,4} = \frac{P_4 V_4 - P_3 V_3}{\gamma - 1} + 0 = \frac{3P_1 \frac{V_1}{3} - 2P_1 \frac{V_1}{3}}{\gamma - 1} = \frac{\frac{1}{3} P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

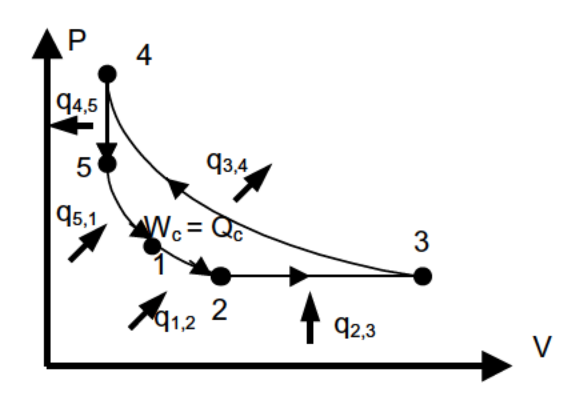
$$Q_{4,5} = \Delta U_4^5 + W_{4,5} = \Delta U_4^5 + P_4 \left(V_5 - V_4 \right) = \cdots = 3{,}5 P_1 V_1$$

de modo que $$\eta_t = \frac{0{,}88 P_1 V_1}{\frac{1}{3} P_1 V_1 + 3{,}5 P_1 V_1} = 0{,}229 = \boxed{22{,}9\%}$$

8.12. Un mol de gas perfecto biatómico (γ = 1,4) inicialmente a 0ºC y 1 atm experimenta una transformación cíclica con las siguientes etapas reversibles sucesivas:

1-2: Expansión isoterma hasta volumen doble.
2-3: Calentamiento isobárico hasta 100ºC.
3-4: Compresión isoterma hasta 5 atm.
4-5: Enfriamiento isócoro hasta la temperatura inicial.
5-1: Expansión isoterma hasta el estado inicial.

1) Calcular los valores de calores y trabajos intercambiados y variaciones de energía interna y de entalpía en cada una de las cinco etapas del proceso cíclico.
2) Dado que es un ciclo inverso, calcular el valor del coeficiente de eficiencia de la máquina frigorífica que funcionara según ese ciclo teórico. Así mismo calcular el COP de la termobomba que funcionase según el mismo ciclo.



Solución:

Para un gas ideal:

$$\frac{PV}{T} = \text{cte}; \qquad \Delta U = \Delta\left(\frac{PV}{\gamma - 1}\right) = Nc_v \Delta T; \qquad \Delta H = \Delta\left(\gamma \frac{PV}{\gamma - 1}\right) = Nc_p \Delta T$$

Asimismo, recordando:

$$W_{i,j} = \int_{\substack{i,j \\ (\text{Camino})}} PdV; \qquad Q_{i,j} = \Delta U_i^j + W_{i,j}$$

y realizando los sencillos cálculos oportunos, se obtiene la siguiente tabla de valores:

ETAPA	Q (cal)	W (cal)	ΔU (cal)	ΔH (cal)
1-2	378,46	378,46	0	0
2-3	700	200	500	700
3-4	-1717,85	-1717,85	0	0
4-5	-500	0	-500	-700
5-1	708,3	708,3	0	0

2) Coeficiente de eficiencia de la máquina frigorífica φ y COP de la termobomba:

$$\varphi = -\frac{\sum Q_{i,j}^{+}}{W_c} = -\frac{\sum Q_{i,j}^{+}}{\sum Q_{k,l}} = -\frac{|Q_{1,2}| + |Q_{2,3}| + |Q_{5,1}|}{|Q_{1,2}| + |Q_{2,3}| + |Q_{5,1}| - |Q_{3,4}| - |Q_{4,5}|} = \frac{1786{,}76}{431{,}09} = \boxed{4{,}145}$$

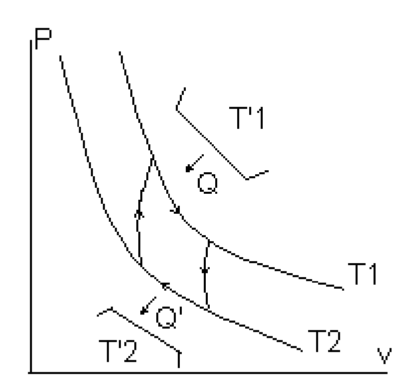
$$COP = \frac{\sum Q_{i,j}^{-}}{W_c} = \frac{\sum Q_{i,j}^{-}}{\sum Q_{k,l}} = \frac{|Q_{3,4}| + |Q_{4,5}|}{-|Q_{2,3}| - |Q_{5,1}| - |Q_{1,2}| + |Q_{3,4}| + |Q_{4,5}|} = \boxed{5{,}145}$$

CAPÍTULO IX

La Entropía de un Sistema.

9.1.- En una máquina de Carnot el fluido termodinámico describe ciclos interiormente reversibles entre las temperaturas T_1 y T_2, recibiendo una cantidad de energía calorífica Q de un depósito térmico a la temperatura T_1'(>T_1), y devolviendo calor a un depósito térmico a T_2'(<T_2). Se pide calcular en función de los datos:

1) Potencia mecánica de la máquina.
2) Entropía generada por irreversibilidad.
3) Aplicación numérica: T_1=800 K; T_2=400 K, T_1'=900 K, T_2'=300 K, Q=100 kW.



Solución:

1) Por la reversibilidad interna de la máquina:

$$\frac{\dot{Q}}{T_1}+\frac{\dot{Q}'}{T_2}=0 \Rightarrow \frac{\dot{Q}}{T_1}=\frac{|\dot{Q}'|}{T_2} \Rightarrow \left|\dot{Q}'\right| = \dot{Q}\frac{T_2}{T_1}$$

$$\dot{W} = \dot{Q}+\dot{Q}' = \dot{Q} - |\dot{Q}'| = \left|\dot{Q}\right|\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\boxed{\eta_t = 1-\frac{T_2}{T_1}}$$

2) La entropía generada debido a la irreversibilidad térmica exterior es el incremento de entropía del universo, es decir, la suma de los incrementos de entropía en las fuentes de temperaturas T_1' y T_2':

$$\Delta\dot{S}_{univ} = \Delta\dot{S}_{T_1'}+\Delta\dot{S}_{T_2'} = -\frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_1'}+\frac{\left|\dot{Q}'\right|}{T_2'} = -\frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_1'}+\frac{\left|\dot{Q}\right|\frac{T_2}{T_1}}{T_2'} = \boxed{\left|\dot{Q}\right|\left(\frac{T_2}{T_1T_2'}-\frac{1}{T_1'}\right)}$$

3) Sustituyendo los valores dados se obtiene:

$$\dot{W} = 100\left(1-\frac{400}{800}\right) = \underline{50kW} \rightarrow \Delta\dot{S}_{univ} \Rightarrow \cdots = \boxed{0{,}06\,\frac{kW}{K}}$$

9.2.- En un recipiente adiabático de capacidad calorífica nula se introducen:

a) 1 kg de hielo a –50ºC (c_h=2,1 kJ / kg K; C_h=333 kJ / kg)

b) 2 kg de agua líquida a 50ºC (c_l=4,18 kJ / kg K)

c) 252,8331 g de vapor de agua a 150ºC (c_v=1,86 kJ / kg K; C_v=2257 kJ / kg)

En el interior del recipiente se mantiene la presión de 1 atm, lo cual quiere decir que el punto de fusión del hielo es 0ºC y el de vaporización 100ºC.

Cuando se establece el equilibrio térmico, calcular el incremento de entropía del universo. ¿Cuál es la razón de tal generación de entropía?.

Solución:

Hagamos la suposición inicial de que la temperatura final sea t comprendida entre 0ºC y 100ºC. Calculémosla haciendo un balance de energía. Observar bien la siguiente expresión:

$$1\cdot(2{,}1\cdot 50+333+4{,}18t)+2\cdot 4{,}18\cdot(t-50)=0{,}2528331\cdot[1{,}86\cdot 50+2257\cdot 4{,}18\cdot(100-t)]$$

$$\Rightarrow \boxed{t = 50ºC}$$

Dado que la temperatura final obtenida coincide con la temperatura del agua líquida puesta en el recipiente, su variación de entropía será nula, y por tanto:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_h + \Delta S_v = 1\cdot\left(2{,}1\cdot \ln\frac{273}{223}+\frac{33}{273}+4{,}18\cdot \ln\frac{320}{273}\right)-$$

$$-0{,}2528331\cdot\left(1{,}86\cdot \ln\frac{423}{373}+\frac{2257}{373}+4{,}18\cdot \ln\frac{373}{323}\right)=\boxed{0{,}5576\,\frac{kJ}{kg}}$$

9.3.- Un determinado gas tiene por ecuación energética U = A+BPV, donde A y B son sendas constantes. Obtener la ecuación del proceso isoentrópico en función de P y V; y calcular V_2 para V_1= 1 m^3, P_1= 1 bar, P_2= 10 bar y B= 2,5.

Solución:

Primer Principio :

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Si hay reversibilidad:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Y si el proceso es adiabático:

$$\delta Q = 0$$

Por lo tanto,

$$dU + PdV = 0$$

Para el gas del problema:

$$BPdV + BVdP + PdV = 0 \Rightarrow (B+1)PdV + BVdP = 0 \Rightarrow \frac{B+1}{B} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

que, integrada, da la ecuación del proceso isoentrópico para dicho gas:

$$PV^{\frac{B+1}{B}} = cte.$$

Sustituyendo valores:

$$\boxed{V_2 = 0{,}1931\, m^3}$$

9.4.- La ecuación energética fundamental de un sistema simple es $U = KS^3 / 27\ V$, donde K es una constante. Se pide:

1) Obtener la ecuación térmica f (P, V, T) = 0.
2) Obtener los coeficientes térmicos α, β y K_T en función de V y S.
3) Demostrar que $C_v = S / 2$ y que $C_p = 2\ S$.

1)

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow \begin{Bmatrix} T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ P = -\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{Bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} T = \dfrac{K}{9}\dfrac{S^2}{V} & (1) \\ P = \dfrac{K}{27}\dfrac{S^3}{V^2} & (2) \end{cases}$$

Eliminando S entre (1) y (2): $\boxed{K\ P^2V - T^3 = 0}$

2)

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \cdots = \boxed{\frac{27}{K}\frac{V}{S^2}}$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \cdots = \boxed{\frac{27}{2K}\frac{V}{S}}$$

$$K_T = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \cdots = \boxed{\frac{54}{K}\frac{V^2}{S^3}}$$

3)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{1}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{\dfrac{C_V}{T}} \Rightarrow C_V = \frac{T}{\left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{2K}{9}\frac{S}{V} \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{S}{2}}$$

De la relación de Mayer generalizada:

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \cdots \Rightarrow \boxed{C_P = 2S}$$

9.5.- Un sistema de dos componentes, 1 y 2, tiene por ecuación fundamental entrópica: $S = N R k + N R \ln (U^{5/2}V / N^{7/2}) - R (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$, siendo constantes k y R = 0,082 atm l / mol K.

El depósito de la figura es rígido, de paredes diatérmanas, y está inmerso en la atmósfera a T = 300 K. La pared p es rígida, móvil sin rozamiento, y permeable al componente 2.

Partiendo del estado inicial de equilibrio dado en la figura, se empuja el vástago v hasta que el volumen de A se reduce a 5 litros. La transformación se supone reversible. Se pide:

1) Obtener las ecuaciones de estado térmica y energética del sistema, así como la expresión del potencial químico de los componentes.
2) Determinar el estado final del sistema.
3) Calcular el trabajo realizado sobre el vástago v.
4) Cantidad de energía calorífica intercambiada por la atmósfera y variación de la entropía en ésta.

A
V = 10 l
N1 = 2
N2 = 2

B
V = 10 l
N1 = 2
N2 = 2

Ta = 300 K
v

Solución:

1)

$$\frac{S}{R} = Nk + N\ln U^{5/2} + N\ln V - \frac{7}{2}N\ln N - N_1\ln N_1 + N_1\ln N - N_2\ln N_2 + N_2\ln N =$$
$$= Nk + N\ln U^{5/2} + N\ln V - \frac{5}{2}N\ln N - N_1\ln N_1 - N_2\ln N_2$$

Identificando esta ecuación con:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{\mu_i}{T}dN_i\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_i} dV + \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_i} dN_i$$

se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_i} = NR\frac{1}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow \boxed{U = \frac{5}{2}NRT} \quad \text{(ecuación energética)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} = NR\frac{5/2}{U} = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{PV = NRT} \quad \text{(ecuación térmica)}$$

$$\frac{1}{R}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_i} = k + \ln U^{5/2} + \ln V - \frac{5}{2}\ln N - \frac{5}{2}\frac{N}{N} - \ln N_i - \frac{N_i}{N_i} = k + \ln\frac{U^{5/2}V}{N^{5/2}N_i} - \frac{7}{2} = -\frac{\mu_i}{T}$$

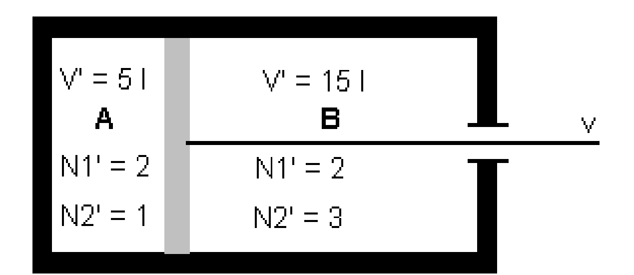
$$\Rightarrow \nu_i = RT\left[\frac{7}{2} - k - \ln\frac{(5NRT/2)^{5/2}V}{N^{5/2}N_i}\right] = \boxed{RT - k - \ln\frac{(5RT/2)^{5/2}V}{N_i}}$$

2) Equilibrio térmico: $T^A = T^B$

Equilibrio respecto del intercambio de 2:

$$\mu_2^A = \mu_2^B \Rightarrow \frac{V_A}{N_2^A} = \frac{V_B}{N_2^B}$$

De modo que el estado final será:



1) El sistema en su conjunto, de volumen total constante, evoluciona reversible e isotérmicamente, y por lo tanto el trabajo intercambiado a través de v coincidirá con la variación de su energía interna libre (F = potencial termodinámico isócoro o potencial de Helmholtz):

$$W_{sist} = -W_V = F^i - F^f \Rightarrow W_V = F^f - F^i; \quad F = U - TS \rightarrow \begin{cases} F^i = U^i - TS^i \\ F^f = U^f - TS^f \end{cases}$$

Según la ecuación energética obtenida,

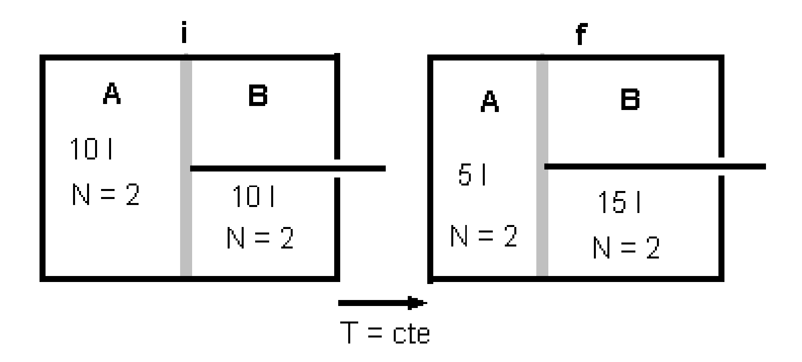
$$U^i = U^f; \; W_v = T(S^i - S^f).$$

Obtenemos $S^i - S^f$ a partir de la ecuación entrópica. Haciendo en ella $(5\,R\,T\,/\,2)^{5/2*} = C$;

$$\left.\begin{aligned} S^i &= S^{i,A} + S^{i,B} = R\left(8k + 8\ln\frac{20C}{8} - 8\ln\frac{1}{2}\right) \\ S^f &= S^{f,A} + S^{f,B} = R\left(3k + 3\ln\frac{5C}{3} - 2\ln\frac{2}{3} - \ln\frac{1}{3}\right) + R\left(5k + 5\ln\frac{15C}{5} - 2\ln\frac{2}{5} - 3\ln\frac{3}{5}\right) \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad S^i - S^f = R\ln\frac{16}{9} \Rightarrow \quad \boxed{W_v = TR\ln\frac{16}{9} = \cdots = 14{,}5\,\text{atm·l}}$$

Nota: Dado que p es permeable al componente 2, y, por tanto, su transferencia de A a B no implica realización de trabajo, el trabajo total intercambiado en el proceso debe ser el mismo que el necesario para efectuar reversiblemente la siguiente transformación:



Efectivamente, en este caso:

$$W_V = \left[\int_{i,f} -PdV_{(A)} + \int_{i,f} -PdV_{(B)} \right]_{T=cte} = N_1RT \left(\int_{v_i}^{v_f} \frac{-dv}{v}_{(A)} + \int_{v_i}^{v_f} \frac{-dv}{v}_{(B)} \right) =$$

$$= N_1RT\left(\ln 2 + \ln \frac{2}{3} \right) = \boxed{RT \ln \frac{16}{9}}$$

2)

$$Q_{at} = -Q_{sist} = -W_{sist} = W_v \rightarrow \Delta S_{at} = \frac{Q_{at}}{T} = \frac{W_v}{T} = R \ln \frac{16}{9} = \boxed{0{,}047 \frac{atml}{K}}$$

Naturalmente se constata que el incremento de entropía de la atmósfera es igual y de signo opuesto al de la del sistema total considerado. Efectivamente se cumple, dada la reversibilidad del proceso:

$$\boxed{\Delta S_{univ} = 0}$$

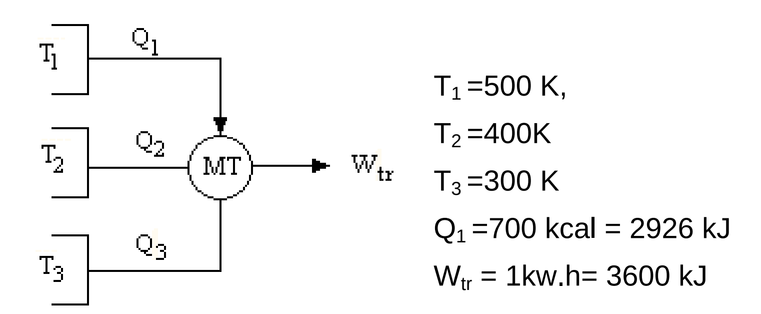
9.6.- Una máquina térmica reversible funciona entre tres niveles térmicos de temperaturas: T_1 =500 K, T_2 =400K T_3 =300 K. El foco T_1 toma un calor de Q_1 =700 kcal y realiza un trabajo de 1kw.h Calcular:

1) Las cantidades de calor tomadas o cedidas en los otros dos focos.

2) El rendimiento del ciclo

3) Los incrementos de entropía en los tres focos y el incremento de entropía del universo

Solución:



T_1 =500 K,
T_2 =400K
T_3 =300 K
Q_1 =700 kcal = 2926 kJ
W_{tr} = 1kw.h= 3600 kJ

1) Aplicando el balance de entropía para sistemas reversibles $\Delta S=0$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_{MT} = 0 \quad (\Delta S_{MT} \to 0)$$

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_3}{T_3}=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{2926}{500}+\frac{Q_2}{400}+\frac{Q_3}{300}=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{400}=-\frac{Q_3}{300}-\frac{2926}{500}$$

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica:

$$W_{tr} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad \Rightarrow \quad Q_2 = W_{tr} - Q_1 - Q_3 = 3600 - 2926 = 674 - Q_3$$

Sustituyendo:

$$\frac{674-Q_3}{400}=-\frac{Q_3}{300}-\frac{2926}{500} \quad \Rightarrow \quad \boxed{Q_3 = -9044{,}4 \text{ kJ}}$$

$$Q_2 = 674 - Q_3 = 674 + 9044{,}4 = \boxed{9718{,}4 \text{ kJ}}$$

2)

$$\eta = \frac{W_{tr}}{Q_1 + Q_2} = \frac{3600}{2926 + 9718{,}4} = 0{,}2847 \quad \Rightarrow \boxed{\eta = 28{,}47\%}$$

c)

$$\Delta S_1 = \frac{-Q_1}{T_1} = -\frac{2926}{500} = \boxed{-5{,}852\ kJ/K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-Q_2}{T_2} = -\frac{9718{,}4}{400} = \boxed{-24{,}296\ kJ/K}$$

$$\Delta S_3 = \frac{Q_3}{T_3} = \frac{9044}{300} = \boxed{30{,}148\ kJ/K}$$

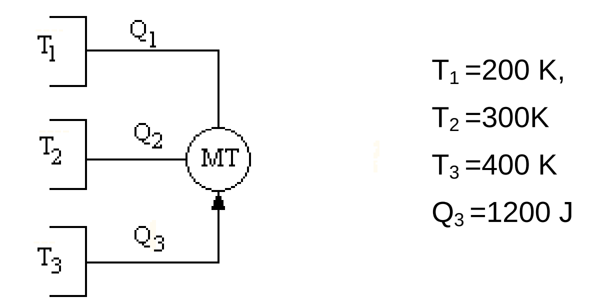
La entropía del universo será:

$$\boxed{\Delta S_{uni} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0\ kJ/K}$$

9.7.- Una máquina térmica funciona intercambiando calor entre tres fuentes térmicas sin absorber ni producir trabajo. Las temperaturas son T_1 =200 K, T_2 =300K T_3 =400 K.

Todos los procesos son reversibles. Si se extrae de la fuente a 400 K una cantidad de calor Q_3 =1200 J. Calcular las cantidades de calor absorbidas o cedidas a las otras fuentes.

Solución:



T_1 =200 K,
T_2 =300K
T_3 =400 K
Q_3 =1200 J

Aplicando el balance de entropía para sistemas reversibles $\Delta S=0$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \cancelto{0}{+ \Delta S_3} + \Delta S_{MT} = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica:

$$W_{tr} = Q_1 + Q_2 - Q_3 \quad \Rightarrow \quad Q_2 = - Q_1 + Q_3 = - Q_1 + 1200$$

Sustituyendo:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{1200}{T_2} - \frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_3}{T_3} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_1\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = -1200\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}\right)$$

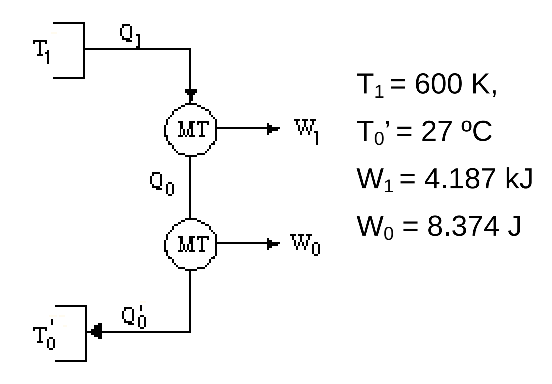
Despejando:

$$Q_1 = \frac{1200\left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300}\right)}{\frac{1}{200} - \frac{1}{300}} = \boxed{-600\ \text{J}}$$

$$Q_2 = 1200 - Q_1 = \boxed{1800\ \text{J}}$$

9.8.- Dos motores térmicos reversibles funcionan tomando el primero calor de una fuente a 600 K y cediendo calor al segundo motor que a su vez, cede calor a una fuente fría a 27 ºC. Sabiendo que el primer motor realiza por ciclo un trabajo de 4187 J y el segundo de 8.374 J, hallar la cantidad de calor intercambiado por ambos motores, el rendimiento de cada uno y el rendimiento total.

Solución:



$T_1 = 600$ K,
$T_0' = 27$ ºC
$W_1 = 4.187$ kJ
$W_0 = 8.374$ J

Aplicando el balance de entropía para sistemas reversibles, a cada motor térmico:

$$\left.\begin{aligned} \Delta S_1 + \Delta S_0 + \Delta S_{MT1} = 0 \quad &\Rightarrow -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_0}{T_0} = 0 \\ \Delta S_0 + \Delta S_0' + \Delta S_{MT2} = 0 \quad &\Rightarrow -\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_0'}{T_0'} = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_0'}{T_0'} = 0$$

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica:

$$\left.\begin{aligned} W_{t1} &= Q_1 - Q_0 \\ W_{t2} &= Q_0 - Q_0' \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \left.\begin{aligned} Q_1 &= 4.187 - Q_0 \\ Q_0' &= Q_0 - 8.374 \end{aligned}\right\}$$

obtenemos:

$$Q_1 = 4.187 - Q_0' + 8374 = 12.561 + Q_0'$$

Sustituyendo, obtenemos los calores pedidos:

$$Q_0' = \frac{12.561 \cdot 300}{300} = \boxed{12.561\,J}$$

$$Q_1 = 12.561 + Q_0' = 25.122\ J \quad \Rightarrow \eta_1 = \frac{W_{t1}}{Q_1} = \frac{4.187}{25.122} = \boxed{16{,}66\%}$$

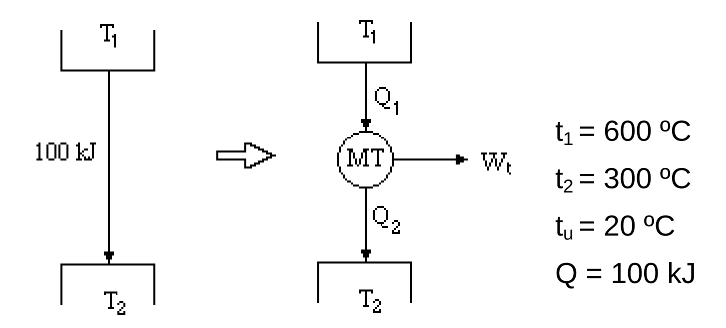
$$Q_0 = -Q_1 - 4187 = 20.935\ J \quad \Rightarrow \eta_2 = \frac{W_{t2}}{Q0} = \frac{8.374}{20.935} = \boxed{40\%}$$

El rendimiento total será:

$$\eta_{total} = \frac{W_{t1} + W_{t1}}{Q_1} = \frac{4.187 + 8.374}{25.122} = \boxed{50\%}$$

9.9.- 100 kJ de calor se transfieren de un sistema a una temperatura constante de 600ºC a otro de temperatura también constante de 300ºC, sin que haya producción de trabajo. Calcular el incremento de entropía irreversible que tiene lugar y el trabajo perdido. La temperatura ambiente es de 20ºC.

Solución:



Se trata de una transferencia de calor entre dos sistemas, Al ser un proceso irreversible ($\Delta S > 0$). Si consideramos un sistema adiabático que agrupe a ambos, considerando los principios de la termodinámica:

$$\left.\begin{aligned} \Delta S_{irrev} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \\ W_t &= Q_1 - \left|Q_2\right| = 0 \Rightarrow Q_1 = Q_2 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta S_{irrev} = Q_1 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

sustituyendo valores:

$$\Delta S_{irrev} = 100 \cdot \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{873}\right) = \boxed{59{,}97 \text{ J/K}}$$

Cálculo de la exergía perdida, es decir, la fracción de trabajo perdido que se hubiese aprovechado si el proceso hubiese sido reversible. Teniendo en cuenta que es un proceso adiabático en el que no hay producción de trabajo, la energía no aprovechada será la disminución de la capacidad de trabajo técnico que experimenta el sistema, por lo tanto:

$$E = T_u \cdot \Delta S_{irrev} = 293 \cdot 59{,}97 = \boxed{17.571{,}21 \text{ J.}}$$

Para aclarar este concepto veamos cuál es la disminución de la capacidad de trabajo técnico, estudiamos cada uno de los sistemas:

* Para el sistema 1 la máxima cantidad de trabajo que se podría producir sería con una máquina reversible que trabajara entre T_1 y T_u , por lo tanto:

$$\eta = \frac{T_1 - T_U}{T_1} = \frac{W_{rever1}}{Q} \quad \Rightarrow \quad W_{rever1} = \eta_c \cdot Q = \frac{T_1 - T_U}{T_1} \cdot Q$$

* Para el sistema 2, la máxima capacidad de trabajo técnico que puede obtenerse entre su temperatura T_2 y T_u, que igual que en el caso anterior:

$$W_{rever2} = \eta_c \cdot Q = \frac{T_2 - T_U}{T_2} \cdot Q$$

Luego, la exergía perdida o disminución de la capacidad de trabajo técnico para la transferencia de calor Q, será:

$$E = W_{rever1} - W_{rever2} = Q \cdot \left(\frac{T_1 - T_U}{T_1} - \frac{T_2 - T_U}{T_2} \right)$$

$$E = 66.437{,}57 - 48.865{,}62 = \boxed{17.571{,}95 \text{ J/K}}$$

9.10.- Determinar el trabajo que se necesita para separara el O_2 y el N_2 de 1 kmol de aire seco, sabiendo que la proporción en volumen del oxigeno es del 20,9%. Tómese temperatura ambiente de 20ºC.

Solución:

En una mezcla de gasea cada uno de ellos se encuentra a la misma presión y temperatura . Luego el número de moles es proporcional al volumen de cada gas, aplicando la ecuación general de los gases prefectos:

$$\frac{n_{O_2}}{n_{N_2}} = \frac{\dfrac{p \cdot V_{O_2}}{R \cdot T}}{\dfrac{p \cdot V_{N_2}}{R \cdot T}} = \frac{V_{O_2}}{V_{N_2}} = \frac{20{,}9}{79{,}1} \qquad \Rightarrow \qquad V_{O_2} = V_{N_2} \cdot \frac{20{,}9}{79{,}1}$$

1 kmol de aire seco = $n_{O_2} + n_{N_2}$

$$1 = n_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{20{,}9}{79{,}1}\right) \quad \Rightarrow \begin{cases} n_{N_2} = 0{,}791 \text{ kmol/kmolaire} \\ n_{O_2} = 0{,}209 \text{ kmol/kmolaire} \end{cases}$$

La relación de volúmenes inicial y final la podemos expresar:

$$O_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{V_{O_2} + V_{N_2}}{V_{O_2}} = 1 + \frac{V_{N_2}}{V_{O_2}} = 1 + \frac{0{,}791}{0{,}209} = 4{,}784$$

$$N_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{V_{O_2} + V_{N_2}}{V_{N_2}} = 1 + \frac{V_{O_2}}{V_{N_2}} = 1 + \frac{0{,}209}{0{,}791} = 1{,}264$$

El trabajo para separar ambos gases, siendo el proceso irreversible, coincide con la energía perdida en el proceso de mezcla o de fracción de trabajo que se hubiese aprovechado si el sistema fuese reversible.

Calculamos la variación de entropía de cada gas durante el proceso de mezcla y después considerando al sistema adiabático ($\Delta S_{irrev} = \Delta S_{sistema}$).

Como el proceso de mezcla es isotermo e isóbaro:

$$\Delta S_{O_2} = S_2 - S_1 = n_{O_2} \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} = 0{,}209 \cdot 8{,}314 \cdot \ln 4{,}784 = 2{,}72 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_{N_2} = S_2 - S_1 = n_{N_2} \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} = 0{,}791 \cdot 8{,}314 \cdot \ln 1{,}2642 = 1{,}54 \text{ kJ/K}$$

De donde:

$$\Delta S = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2} = 2{,}72 + 1{,}54 = 4{,}262 \text{ kJ/K}$$

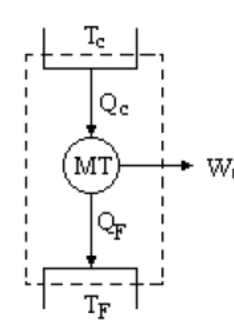
Finalmente, como: $\Delta S_{irrev} = \Delta S$

$$W = E = T_u \cdot \Delta S_{irrev} = 293 \cdot 4{,}262 = \boxed{1.248 \text{ kJ/kmol de aire}}$$

9.11.- Un sistema desarrolla un ciclo termodinámico recibiendo energía por transferencia de calor de un cuerpo incompresible de masa *m* y calor especifico *c* inicialmente a temperatura T_c. El sistema que desarrolla el ciclo cede energía por transferencia de calor a otro cuerpo también incomprensible de masa *m* y calor especifico *c* inicialmente a temperatura T_F. El sistema produce trabajo ciclo por ciclo hasta que llega a igualarse la temperatura de los cuerpos. Demostrar que la misma cantidad de trabajo que puede obtenerse es:

$$W_{max} = m \cdot c \cdot \left[T_c + T_F - 2 \cdot (T_c \cdot T_F)^{1/2}\right]$$

Solución:



Consideramos un sistema adiabático que comprenda a los dos focos T_C y T_F y a la máquina térmica. En ese caso y aplicando el Primer Principio de la Termodinámica:

$$\cancel{Q} - W = U_2 - U_1$$

$$W = -\left[m \cdot c \cdot (T - T_c) + m \cdot c \cdot (T - T_F)\right]$$

Siendo T la temperatura final de ambos sistemas.

$$W = -\left[m \cdot c \cdot (T - T_c + T - T_F) = m \cdot c \cdot (T_c + T_F - 2T)\right] \qquad (1)$$

Calculamos el valor de la temperatura final imponiendo la condición de ciclo reversible ΔS_{irrev}, como Q = 0 por ser sistema adiabático.

$$\cancel{\Delta S = \frac{Q}{T}} + \Delta S_{irrev} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \Delta S_{irrev} = 0$$

La variación de entropía del sistema es a su vez:

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_F + \cancel{\Delta S_{MT}} = m \cdot c \cdot \ln\frac{T}{T_c} + m \cdot c \cdot \ln\frac{T}{T_F} = 0$$

$$\ln\frac{T}{T_c} = -\ln\frac{T}{T_F} = \ln\frac{T_F}{T}$$

$$\frac{T}{T_c} = \frac{T_F}{T} \quad \Rightarrow \quad T = \sqrt{T_c \cdot T_F}$$

Sustituyendo en (1), obtenemos:

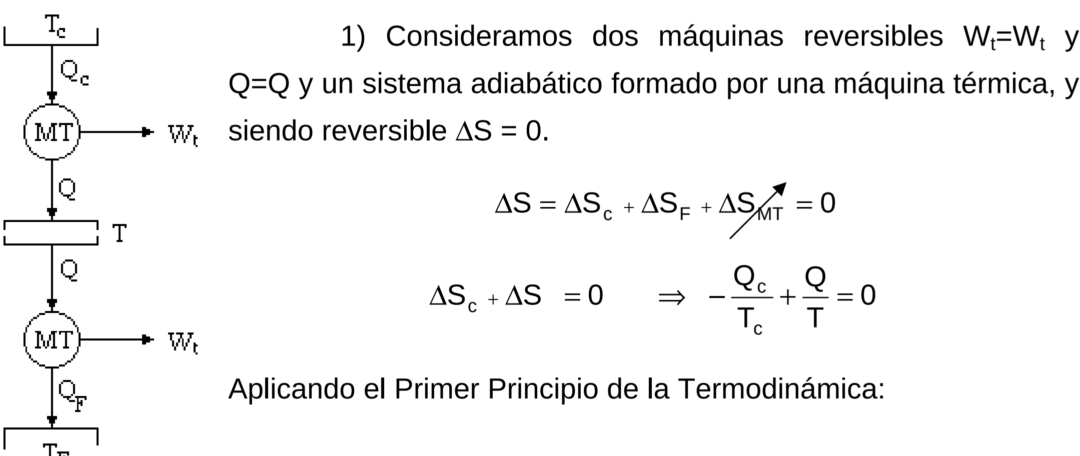
$$\boxed{W_{max} = m \cdot c \cdot \left[T_c + T_F - 2 \cdot \left(T_c \cdot T_F\right)^{1/2}\right]}$$

(q. e .d.)

9.12.- Dos máquinas térmicas reversibles están colocadas en serie. La primera recibe energía por transferencia de calor de un foco caliente a temperatura T_c y cede energía a un foco de temperatura intermedia T. La segunda máquina térmica recibe esta energía cedida al foco de temperatura intermedia, y, a su vez, cede energía a otro foco a temperatura $T_F < T$. Determinar la expresión de la temperatura intermedia T en función de T_c y T_F si:

1) El trabajo neto producido por ambos ciclos es el mismo
2) El rendimiento térmico de ambos ciclos es igual

Solución:



1) Consideramos dos máquinas reversibles W_t=W_t y Q=Q y un sistema adiabático formado por una máquina térmica, y siendo reversible $\Delta S = 0$.

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_F + \cancel{\Delta S_{MT}} = 0$$

$$\Delta S_c + \Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q}{T} = 0$$

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica:

$$W_t = Q_c - Q$$

De igual forma para la segunda máquina:

$$\Delta S + \Delta S_F = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{Q}{T} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

$$W_t = Q - Q_F$$

Igualando las expresiones:

$$W_t = Q_c - Q = Q - Q_F \quad \Rightarrow \quad 2Q = Q_c - Q_F$$

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_F}{T_F} \begin{cases} Q_C = \dfrac{T_C}{T} \cdot Q \\ Q_F = \dfrac{T_C}{T} \cdot Q \end{cases} \Rightarrow \ 2Q = \left(\frac{T_C}{T} + \frac{T_F}{T} \right) \cdot Q$$

$$\boxed{T = \frac{T_c + T_F}{2}}$$

2) En este caso $\eta_t = \eta_t'$, $Wt \neq Wt$, $Q=Q$

$$\left.\begin{array}{l} \eta_t = \dfrac{W_t}{Q_c} = \dfrac{Q_c - Q}{Q_c} = 1 - \dfrac{Q}{Q_c} \\ \eta_t' = \dfrac{W_t'}{Q_c} = \dfrac{Q - Q_F}{Q} = 1 - \dfrac{Q_F}{Q} \end{array}\right\} \Rightarrow \eta_t = \eta_t'$$

$$\frac{Q}{Q_c} = \frac{Q_F}{Q} \quad \Rightarrow \quad Q = \sqrt{Q_c \cdot Q_F}$$

Como:

$$\left.\begin{array}{l} -\dfrac{Q_C}{T_C} + \dfrac{Q}{T} = 0 \\ -\dfrac{Q}{T} + \dfrac{Q_F}{T_F} = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{Q}{T} = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_F}{T_F} \quad \Rightarrow \quad \left\{\begin{array}{l} Q_C = \dfrac{T_C}{T_C} \cdot Q \\ Q_F = \dfrac{T_F}{T} \cdot Q \end{array}\right.$$

Sustituyendo:

$$Q = \sqrt{\frac{T_C}{T} \cdot Q \cdot \frac{T_F}{T} \cdot Q} = Q \cdot \sqrt{\frac{T_C \cdot T_F}{T^2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{T = \sqrt{T_C \cdot T_F}}$$

9.13.- Para un gas perfecto de coeficiente adiabático γ, calcular la relación entre el coeficiente piezométrico isócoro y el coeficiente piezométrico isoentrópico.

Solución:

Isócoro:

$$\beta_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Isoentrópico:

$$\beta_S = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$$

$p \cdot v = R \cdot T$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v}; \qquad \beta_V = \frac{R}{p \cdot v} = \frac{1}{T}$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} = 0 \qquad \text{(Isoentrópico)}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{c_p \cdot p}{R \cdot T}; \qquad \beta_S = \frac{c_p}{R \cdot T}$$

$$\frac{\beta_S}{\beta_V} = \frac{c_p/(R \cdot T)}{R/\ p \cdot v} = \frac{c_p \cdot R \cdot T}{R^2 \cdot T} = \frac{c_P}{R} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$\boxed{\frac{\beta_S}{\beta_V} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

9.14.- En una primera aproximación al estudiar el agua se considera que su volumen específico es constante en toda la zona de estados de líquido comprimido. Admitiendo esa aproximación, comprobar:

1) Que las capacidades térmicas específicas c_p y c_v son iguales.
2) Que un proceso isoentrópico es también isotermo.
3) Siendo v dicho volúmen específico, determinar la variación de entalpía específica del agua y la potencia necesaria, si mediante una bomba de rendimiento isoentrópico η_S se comprime un caudal $\dot{m}$ desde una presión p_1 a p_2.

Solución:

1) Al ser v=cte, u, la energía interna específica, es función sólo de la temperatura, $u = u(T)$. Por consiguiente:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{du}{dT}$$

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial (p \cdot u)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{du}{dT}$$

Así pues:

$$\boxed{c_P = c_V \cdot c(T)}$$

2)

$$T \cdot ds = du + p \cdot dv = c \cdot dT$$

$$\text{Si } \boxed{dT = 0 \quad \Rightarrow \quad ds = 0}$$

3) El rendimiento isoentrópico, por definición es:

$$\eta_S = \frac{|W_b|}{|W_b'|}$$

$$|W_b| = \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp = v(p_2 - p_1)$$

entonces:

$$|W_b'| = \frac{|W_b|}{\eta_S} = \frac{v(p_2 - p_1)}{\eta_S} = h_2 - h_1$$

$$\boxed{N_b = \dot{m}|W_b'|}$$

9.15.- 3 kg de agua a 18ºC se mezclan con 9 Kg a 72ºC. Una vez establecido el equilíbrio, se restituyen las dos cantidades de agua a su estado inicial, colocando 3 kg en contacto con un depósito térmico a 18ºC y los 9 restantes con otro a 72ºC.

Calcular:

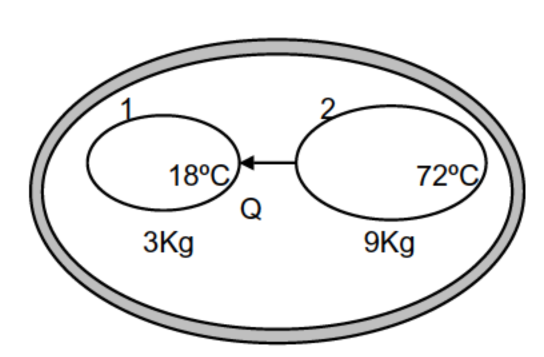
1) El incremento de la entropía del agua, como consecuencia del primer proceso e incremento de la entropía de "universo".

2) El incremento de la entropía del agua, producido por todas las transformaciones (y el del "universo").

3) El incremento de la entropía del agua, debido al segundo proceso (y el del "universo").

Solución:

1)



Hay un flujo de calor de 2 a 1.
El conjunto de los dos sistemas es aislado. Haciendo un balance de energías, resulta:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$m_1 \cdot c_V \cdot (T - T_1) = +m_2 \cdot c_V \cdot (T_2 - T)$$

$$3 \cdot (T - 18) = 9 \cdot (72 - T) \qquad \Rightarrow \qquad T = 58{,}5 \ \ ^{\circ}C;$$

$$ds = m \cdot c \cdot \frac{dT}{T};$$

$$\Delta S_1 = m \cdot c \int_{T_1}^{T} \frac{dT}{T} = m \cdot c \cdot \ln(T/ \ \ T1) = 3 \cdot 10^3 \ln \frac{273 + 58{,}5}{273 + 18} = 390{,}90 \ \ \text{cal/K}$$

$$\Delta S_2 = 9 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{273 + 58{,}5}{273 + 72} = \boxed{31.65 \ \ \text{cal/K}}$$

$$\Delta S_{agua} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 31.65 \ \ \text{cal/K}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{agua} + \Delta S_{ext.}$$

$$\Delta S_{ext.} = 0 \qquad \text{(ya que se trata de un sistema aislado)}$$

$$\boxed{\Delta S_{agua} = \Delta S_{univ.} = 31{,}65 \ \ \text{cal/K}}$$

2) .

El calor intercambiado entre los 3 Kg y el depósito térmico es:

$$Q_1 = m_1 \cdot c \cdot (T_1 - T) = 3 \cdot 1 \cdot (18 - 58{,}5) = -121{,}5 \ \ \text{Kcal}$$

y el intercambio por los 9 Kg:

$$Q_1 = -Q_2 \qquad\qquad Q_2 = m_2 \cdot c \cdot (T_2 - T) = 9 \cdot 1 \cdot (72 - 58{,}5) = +121{,}5 \ \ \text{Kcal}$$

La variación de entropía de los depósitos térmicos son:

$$\Delta S_{D1} = \frac{-Q_1}{T_1} = \frac{121500}{273 + 18} = 417{,}53 \ \ \text{cal/K}$$

$$\Delta S_{D2} = \frac{-Q_2}{T_2} = \frac{-121500}{273 + 72} = -352{,}17 \ \ \text{cal/K}$$

ΔS_{agua} debido a todas las transformaciones es nula, ya que el agua vuelve a las condiciones iniciales.

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{D1} + \Delta S_{D2} = 417{,}526 - 352{,}170 = \boxed{65{,}356 \ \ \text{cal/K}}$$

3)

ΔS_{agua} debido al 2º proceso: $\Delta S'_{agua}$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{agua} + \Delta S'_{agua} + \Delta S_{D1} + \Delta S_{D2}; \qquad \boxed{\Delta S'_{agua} = -\Delta S_{agua} = -31{,}65 \ \ \text{cal/K}}$$

La variación de entropía del universo debido al 2º proceso:

$$\Delta S'_{univ.} = \Delta S_{D1} + \Delta S_{D2} + \Delta S'_{agua} = 65{,}36 - 31{,}65 = \boxed{33{,}71 \ \ \text{cal/K}}$$

9.16.- Determinar las variaciones de entropía de los procesos siguientes:
1) A la presión de 1 atm, 2 kg de agua a 90 ºC se mezclan con 10 kg de hielo a -5 ºC, en el interior de un recipiente de paredes rígidas y adiabáticas.
2) En un vaso que contiene 1 kg de agua a 40 ºC se añaden 0,4 kg de hielo a 0 ºC. El vaso está situado en un gran recinto que se puede considerar como un depósito térmico de temperatura 16 ºC y la presión en su interior es de 1 atm. Se supone que existe intercambio de calor entre los sistemas y que la capacidad calorífica del vaso es despreciable.

Solución:

1) Al mezclar el agua con el hielo, el sistema alcanzará finalmente un estado de equilíbrio termodinámico. Desde luego, no vamos a considerar la masa de agua que se evapora ó sublima, ya que su efecto es totalmente insignificante. Es decir consideramos como si tuvieramos 2 kg de agua en fase líquida y en hielo, y que la presión es siempre de 1 atm. siendo el conjunto un sistema aislado.

De un balance de energía, resulta:

$$Q = 0; \qquad W = 0; \qquad \Delta U = 0;$$

$$U_{agua}^{(final)} + U_{hielo}^{(final)} = U_{agua}^{(inicial)} + U_{hielo}^{(inicial)}$$

$$U_{agua}^{(i)} - U_{agua}^{(f)} = U_{hielo}^{(f)} - U_{hielo}^{(i)}$$

Supongamos en primer lugar, que todo el hielo se funde y que t_f es la temperatura final.

$$m_{ag}c_{ag}(t_i - t_f) = m_h\left(c_h(t_{fus} - t_{i,h}) + r_f - p_0(v_{ag} - v_h) + c_{ag}(t_f - t_{fus})\right)$$

Siendo $r_f = 355 \ \text{KJ/Kg}$ (entalpía de fusión a 1 atm.) y $c_h = 2{,}05 \ \text{KJ/Kg} \cdot \text{grd}$, resulta:

$$2 \cdot 4{,}19 \cdot (90 - t_f) = (10 \cdot 2{,}05 \cdot 5) + 10(335 - p_o(v_{ag} - v_h)) + (10 \cdot 4{,}19 \cdot t_f)$$

Teniendo en cuenta que:

$$p_o(v_{ag} - v_h) \approx -1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \ m^3/Kg = -0{,}1 \ \text{KJ/Kg}$$

Resulta pues, despreciable frente a r_f. Por tanto se tiene finalmente:

$$t_f = -53{,}6 \ ^\circ C \qquad (< 0^\circ C)$$

Éste resultado nos indica que todo el hielo funde, de forma que nuestra hipótesis inicial no era correcta. Por consiguiente, la temperatura final será de 0 ºC, y el nuevo balance de energía será:

$$m_{ag}c_{ag}(t_i - t_f) = m_h c_h (t_{fus} - t_{i,h}) + m \cdot r_f \qquad \Rightarrow \qquad 2 \cdot 4{,}19 \cdot 90 = 20 \cdot 2{,}05 \cdot 5 + 335 \cdot m$$

La masa de hielo que funde es: $m = 1{,}945 \ \text{Kg}$

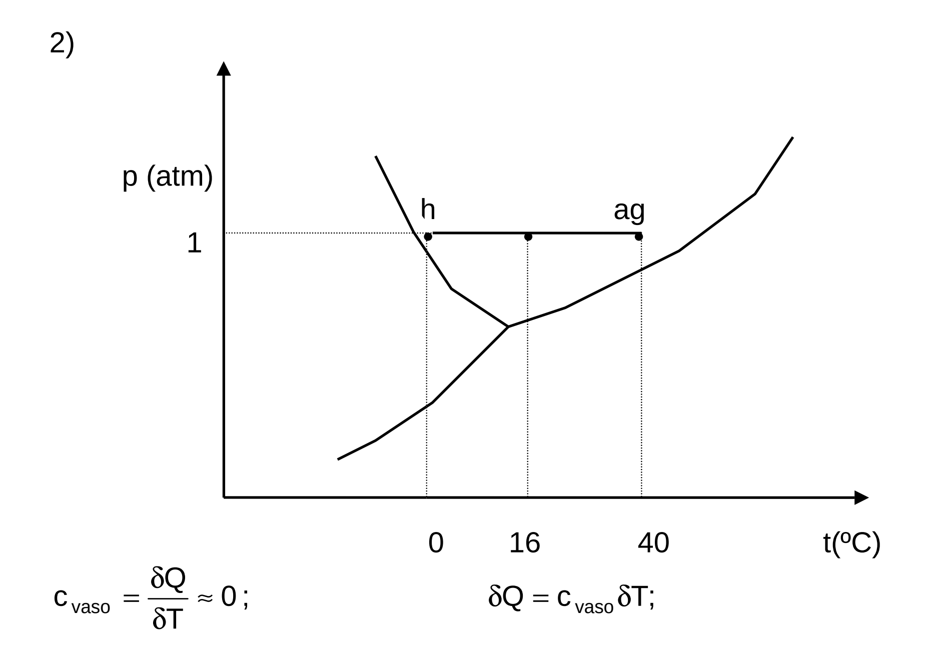
$$\Delta S_{ag} = m_{ag}c_{ag} \ln\frac{T_f}{T_{i,ag}} = 2 \cdot 4{,}19 \cdot \ln\frac{273}{363} = \boxed{-2{,}387 \ \text{KJ/K}}$$

$$\Delta S_h = m_h c_h \ln\frac{T_f}{T_{i,h}} + \frac{m \cdot r_{fus}}{T_{fus}} = 10 \cdot 2{,}05 \cdot \ln\frac{273}{268} + \frac{1{,}945 \cdot 335}{273} = \boxed{2{,}765 \ \text{KJ/K}}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{ag} + \Delta S_h = 2{,}765 - 2{,}387 = \boxed{0{,}378 \ \text{KJ/K}}$$

NOTA: El proceso ha sido irreversible, pero cualquier proceso reversible entre el mismo estado inicial y final nos sirve para calcular la ΔS de ambos subsistemas (agua y hielo).

2)



$c_{vaso} = \frac{\delta Q}{\delta T} \approx 0$; $\delta Q = c_{vaso}\delta T$;

NOTA: $c_{vaso} \approx 0$, quiere decir que se puede conseguir cualquier variación de temperatura del vaso con una aportación infinitesimal de calor, o sea, el vaso no va a intervenir en los balances de energía. El proceso es irreversible, pero para calcular ΔS consideramos cualquier proceso reversible entre los mismos estados inicial y final.

Hielo a 0 ºC ⟶ agua a 0 ºC ⟶ agua a 16 ºC
Agua a 40 ºC ⟶ agua a 16 ºC
Recinto a 16 ºC ⟶ recinto a 16 ºC

$$\Delta S_h = 0{,}4 \cdot \frac{335}{273} + 0{,}4 \cdot 4{,}19 \cdot \ln\frac{289}{273} = 0{,}586 \quad KJ/K$$

$$\Delta S_{ag} = 1 \cdot 4{,}19 \cdot \ln\frac{289}{313} = -0{,}334 \quad KJ/K$$

La variación de entropía del recinto es:

$$\Delta S_R = \int_1^2 \frac{dQ'}{T} = \frac{Q'}{T}$$

Habrá que calcular el calor intercambiado entre el sistema (agua + hielo) y el recinto. Así el balance de energías en el sistema (agua + hielo):

$$Q - W = \Delta U = U_{ag}^{(f)} + U_h^{(f)} - U_{ag}^{(i)} - U_h^{(i)}$$

$$Q - W = m_{ag}c_{ag}(t_f - t_i) + m_h(r_f - p_o(v_{ag} - v_h) + c_{ag}(t_f - t_{i,h})) =$$

$$= 1 \cdot 4{,}19 \cdot (16 - 40) + 0{,}4 \cdot (335 - p_o(v_{ag} - v_h) + 4{,}19 \cdot 16)$$

$$v_i = 0{,}4 \cdot v_h + 1 \cdot v_{ag}$$

$$v_f = 1{,}4 \cdot v_{ag}$$

Consideremos tanto para el agua, como para el hielo, que $\alpha_{ag} \approx 0 \approx \alpha_h$.

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p_o \cdot dv = p_o \cdot (1{,}4 \cdot v_{ag} - 0{,}4 \cdot v_h - 1 \cdot v_{ag}) = 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 0{,}4 \cdot (v_{ag} - v_h) \approx 40\,J$$

Éste término es despreciable frente a la variación de energía. Por tanto:

$$Q \approx 1 \cdot 4{,}19 \cdot (16 - 40) + 0{,}4 \cdot (335 + (4{,}19 \cdot 16)) = 60{,}25 \quad KJ$$

$$Q' = -Q$$

$$\Delta S_R = \frac{-60{,}25}{289} = \boxed{-0{,}208 \quad KJ/K}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_h + \Delta S_{ag} + \Delta S_R = 0{,}586 - 0{,}334 - 0{,}204 = \boxed{0{,}044 \quad KJ/K}$$

9.17.- Dos cuerpos que se pueden considerar indilatables y de capacidades caloríficas $C_1 = 70\ \ \text{Kcal/grado}$ y $C_2 = 92\ \ \text{Kcal/grado}$, se encuentran inicialmente a la temperatura t_1=65 ºC y t_2=22 ºC respectivamente. Se ponen en contacto térmico.

Determinar la temperatura final en los casos siguientes:

1) El contacto térmico tiene lugar de forma completamente irreversible en el interior de una envoltura adiabática (y rígida).

2) El contacto térmico tiene lugar de modo reversible, p. e., haciendo funcionar una máquina térmica reversible mediante sucesivos ciclos infinitesimales, entre ambos cuerpos.

Determinar también la variación de entropía de los dos cuerpos y la del universo en ambos casos y así mismo, el trabajo que se obtendría de la máquina reversible de caso segundo.

Solución:

Al ser indilatables, no hay ninguna variación de volúmen y por lo tanto, no intercambian trabajo. Sólamente hay intercambio de calor de un cuerpo al otro.

$$\delta Q' = dU_I = C_1 \cdot dT$$
$$-\delta Q' = dU_{II} = C_2 \cdot dT$$

Por lo tanto, $dU_I + dU_{II} = 0$. Integrando para todo el proceso resulta:

$$\int_{T_1}^{T'} C_1 \cdot dT = -\int_{T_2}^{T'} C_2 \cdot dT$$

$$C_1 \cdot (T' - T_1) = C_2 (T_2 - T') \qquad \text{ó también:} \qquad C_1 \cdot (t' - t_1) = C_2 \cdot (t_2 - t')$$

$$t' = \frac{C_1 \cdot t_1 + C_2 \cdot t_2}{C_1 + C_2} = \frac{70 \cdot 65 + 92 \cdot 22}{70 + 92} = \boxed{40{,}58\ \ ^{o}C}$$

Si el contacto térmico se realiza de manera reversible, por ejemplo, mediante el agente de transformación de una máquina reversible, en ese caso:

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_I + \Delta S_{II} = 0 \qquad \text{es decir:}$$

$$\int_{T_1}^{T} \frac{\delta Q_1}{T} + \int_{T_2}^{T} \frac{\delta Q_2}{T} = 0$$

Por tanto:

$$\int_{T_1}^{T} C_1 \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T} C_2 \frac{dT}{T} = 0$$

$$C_1 \cdot \ln\left(T/T_1\right) + C_2 \cdot \ln\left(T/T_2\right) = 0$$

$$(C_1 + C_2) \cdot \ln T = C_1 \cdot \ln T_1 + C_2 \cdot \ln T_2$$

$$T = \left(T_1^{C_1} \cdot T_2^{C_2}\right)^{1/(C_1+C_2)} = 312{,}86\ \ ^{o}C\,; \quad \boxed{t = 39{,}86\ \ ^{o}C}$$

1) La variación de entropía en el primer caso (irreversible) es:

$$\Delta S_u = \Delta S_I + \Delta S_{II} = \int_{T_1}^{T'} C_1 \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T'} C_2 \frac{dT}{T} = C_1 \ln \frac{T'}{T_1} + C_2 \ln \frac{T'}{T_2} = 70 \ln \frac{313{,}73}{338{,}15} + 92 \ln \frac{313{,}73}{295{,}15}$$

$$\boxed{\Delta S_u = 0{,}369 \quad \text{Kcal/K}}$$

Efectivamente, hay una producción de entropía.

2) En el caso reversible:

$$\Delta S_I = C_1 \ln \frac{T}{T_1} = 70 \ln \frac{312{,}86}{338} = -5{,}41 \ \text{Kcal/K}$$

$$\Delta S_{II} = C_2 \ln \frac{T}{T_2} = 92 \ln \frac{312{,}86}{295} = 5{,}41 \ \text{Kcal/K}$$

$$\boxed{\Delta S_{univ.} = S_I + S_{II} = 0}$$

El trabajo que se obtendría resulta:

T_1

δQ_1

MR δW

δQ_2

T_2

$$\delta W = \delta Q_1 + \delta Q_2 = -(C_1 dT + C_2 dT)$$

$$W = -\left[\int_{T_1}^{T} C_1 dT + \int_{T_2}^{T} C_2 dT\right]$$

$$W = -(C_1(T - T_1) + C_2(T - T_2))$$

$$W = C_1(T_1 - T) - C_2(T_2 - T) = \boxed{116{,}68 \quad \text{Kcal}}$$

9.18.- Para un gas perfecto, obtener las funciones $f(v,s)$, $\varphi(v,s)$ tales que: $du = f(v,s)\cdot ds + \varphi(v,s)\cdot dv$ y comprobar que du es en efecto una diferencial exacta.

Solución:

$$du = T\cdot ds - p\cdot dv = p\cdot\left(\frac{v}{R}ds - dv\right) \qquad (1)$$

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + (c_p - c_v)\frac{dv}{v}$$

De la ecuación general de los gases perfectos: $p\cdot v = R\cdot T$

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

$$ds = c_v\frac{dv}{v} + c_p\frac{dv}{v} - c_v\frac{dv}{v} + c_v\frac{dp}{p} = c_p\frac{dv}{v} + c_v\frac{dp}{p}$$

$$\frac{ds}{c_v} = d\left(\ln\left(p\cdot v^{\gamma}\right)\right)$$

Integrando:

$$p\cdot v^{\gamma} = K\cdot e^{s/c_v}$$

$$p = \frac{K\cdot e^{s/c_v}}{v^{\gamma}}$$

Sustituyendo en la ec. (1), resulta:

$$\boxed{du = \frac{K\cdot e^{s/c_v}}{v^{\gamma}}\left(\frac{v}{R}ds - dv\right)}$$

Para que sea diferencial exacta, se debe verificar:

$$du = \underbrace{\frac{v^{1-\gamma}}{R}K\cdot e^{s/c_v}}_{A}\cdot ds - \underbrace{v^{-\gamma}\cdot K\cdot e^{s/c_v}}_{B}\cdot dv$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial B}{\partial s}\right)_v \qquad \frac{K\cdot e^{s/c_v}}{R}(1-\gamma)v^{-\gamma} = -v^{-\gamma}\cdot K\cdot e^{s/c_v}\cdot\frac{1}{c_v}$$

Esta igualdad es válida y que efectivamente:

$$\boxed{\frac{1-\gamma}{R} = -\frac{1}{c_v}}$$

9.19.- Determinar la variación total de entropía en los procesos siguientes, en los que los distintos estados de los gases que se consideran corresponden al gas ideal:

1) Un cilindro-émbolo contiene 1,2 moles de un gas de coeficiente adiabático $\gamma = 1{,}4$ a la presión de $10 \ \ Kp/cm^2$ y a la temperatura ambiental de 200 ºC.

Sobre la cara externa del émbolo actúa la presión atmosférica de 1,1 bar y el émbolo se mantiene en reposo mediante un tope. Se quita el tope y el gas se expansiona hasta alcanzar el equilibrio final.

Describir cómo sería el proceso de expansión entre esos mismos estados para que la variación de entropía del "universo" fuera la menor posible.

2) Se comprimen 5 moles de un gas de coeficiente adiabático $\gamma = 1{,}35$, según un proceso politrópico de índice $n = 1{,}45$ desde el estado 1 $\left(T_1 = 300 \ \ K, \ \ p_1 = 3 \ \ Kp/cm^2\right)$, hasta una presión de 10 bar. El gas intercambia calor durante el proceso con un depósito térmico de 900 K de temperatura.

3) Se tienen dos depósitos de paredes rígidas y adiabáticas, separadas por una válvula inicialmente cerrada. Uno de ellos contiene 50 moles de N_2 a 290 K, y 10 atm y el otro 30 moles de O_2 a 450 K y 5 atm. En un momento dado se abre la válvula y se ponen en comunicación los dos depósitos. Se supondrá $c_{p,N_2} = c_{p,O_2} = 7/2 \cdot R$ Consideran también el caso en que el gas contenido en ambos depósitos sea N_2.

4) En un cilindro-émbolo de paredes adiabáticas se comprimen 0,9 moles de un gas ideal de coeficiente adiabático $\gamma = 1{,}4$ desde el estado 1 $(T_1 = 300K, \ \ p_1 = 2 \ \ atm)$ hasta una presión triple de la inicial. El proceso de compresión es cuasi-estático, pero el trabajo de rozamiento desarrollado entre el cilindro y el émbolo da lugar a que los estados intermedios del gas a lo largo del proceso se puedan aproximar por una politrópica de índice $n = 1{,}45$. Se supone despreciable la capacidad calorífica del cilindro-émbolo.

Determinar también el trabajo de rozamiento.

Solución:

$$1\left(10 \ \ Kp/cm^2, \ 293 \ \ K\right)$$
$$2\left(1{,}1 \ bar, \ 293 \ \ K\right)$$

Se trata de una expansión irreversible. Para calcular la variación de entropía del gas entre el estado inicial y final, consideramos un proceso reversible. En este caso, el más cómodo es un proceso isotermo.

$$T \cdot ds = p \cdot dV = NRT \cdot \frac{dv}{v} = -NRT \cdot \frac{dp}{p}$$

$$\Delta S = NR \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = 1{,}2 \cdot 8{,}31 \cdot \ln \frac{10 \cdot 9{,}8 \cdot 10^4}{1{,}1 \cdot 10^5} = 21{,}809 \ \ J/K$$

La variación de entropía de la atmósfera es:

$$\Delta S_a = \frac{Q_a}{T_a} = \frac{-p_a (V_2 - V_1)}{T_a} = \frac{-p_a \cdot NR}{p_a}\left(p_1/p_2^{-1}\right) = -8{,}857 \ \ J/K$$

$$\boxed{\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_a = 12{,}952 \ \ J/K}$$

Para que la variación de entropía del universo fuera mínima, la expansión deberá ser reversible. En este caso, eso significa que el desequilibrio de fuerzas entre la cara externa e interna del émbolo deberá ser un desequilibrio infinitesimal. Entonces, no habría variación en la entropía del "universo".

2)

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln(T_2/T_1) - R \cdot \ln(p_2/p_1) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \cdot \ln(T_2/T_1) - R \cdot \ln(p_2/p_1)$$

Puesto que:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = 300 \left(\frac{10 \cdot 10^5}{3 \cdot 9{,}8 \cdot 10^4} \right)^{\frac{0{,}45}{1{,}45}} = 438{,}6 \text{ K}$$

resulta:

$$s_2 - s_1 = \frac{1{,}35}{0{,}35} 8{,}31 \cdot \ln \frac{438{,}6}{300} - 8{,}31 \cdot \ln \frac{100}{3 \cdot 9{,}8} = 2{,}001 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

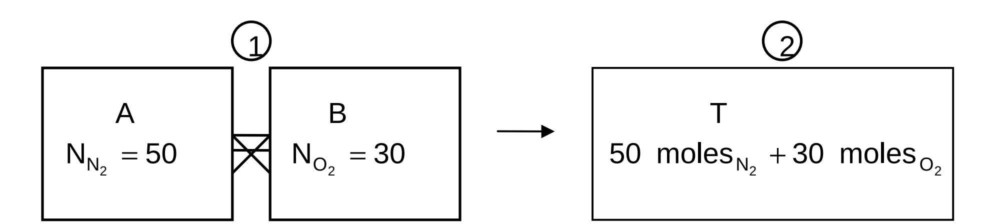
$$S_2 - S_1 = N(s_2 - s_1) = 10{,}005 \text{ J/K}$$

$$Q_{12} = N \cdot c(T_2 - T_1) = N \frac{n - \gamma}{n - 1} \cdot \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = 5 \frac{0{,}1}{0{,}45} \cdot \frac{8{,}31}{0{,}35} (436 - 300) = 3656{,}4 \text{ J}$$

$$S_D = -\frac{Q_{12}}{T} = -\frac{3656{,}4}{900} = -4{,}063 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S + \Delta S_D = 10{,}005 - 4{,}063 = \boxed{5{,}942 \text{ J/K}}$$

3)



3-a) Determinaremos en primer lugar la temperatura final:

$$50 \cdot c_{v,N_2} (T_2 - 290) + 30 \cdot c_{v,N_2} (T_2 - 450) = 0 \qquad \boxed{T_2 = 350 \text{ K}}$$

$$\Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{O_2} = N_{O_2} \left[c_{p,O_2} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1'} - R \cdot \ln(p_{O_2}/p_1') \right] + N_{N_2} \left[c_{p,N_2} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln(p_{N_2}/p_1) \right]$$

Para calcular las presiones parciales necesitamos conocer los volúmenes V_A, y V_B.

$$V_A = \frac{N_{N_2} R T_1}{p_1} = \frac{50 \cdot 8{,}31 \cdot 290}{10 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5} = 0{,}119 \text{ m}^3$$

$$V_B = \frac{N_{O_2} R T_1'}{p_1'} = \frac{30 \cdot 8{,}31 \cdot 450}{5 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5} = 0{,}221 \text{ m}^3 \qquad V = V_A + V_B = 0{,}34 \text{ m}^3$$

Cálculo de las presiones parciales:

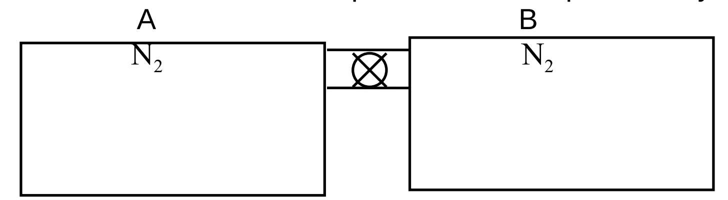
$$p_{O_2} = \frac{N_{O_2} R T_2}{V} = \frac{30 \cdot 8{,}31 \cdot 350}{0{,}34} = 2{,}56 \text{ bar}$$

$$p_{N_2} = \frac{N_{N_2} R T_2}{V} = p_{O_2} \cdot \frac{N_{N_2}}{N_{O_2}} = 4{,}27 \text{ bar} \qquad p = p_{O_2} + p_{N_2} = 6{,}83 \text{ bar}$$

La variación de entropía es pues:

$$\Delta S = 30 \cdot R\left(\frac{7}{2}\ln\frac{350}{450} - \ln\frac{2{,}56}{5 \cdot 1{,}013}\right) + 50 \cdot R\left(\frac{7}{2}\ln\frac{350}{450} - \ln\frac{4{,}27}{10 \cdot 1{,}013}\right) = \boxed{583{,}24 \quad J/K}$$

3-b) Consideramos la situación en que en ambos depósitos hay N_2.



Con la válvula cerrada:

$$S_I = S_A + S_B = N_A\left[s_0 + \int_{T_0}^{T_1} c_{p,N_2}\frac{dT}{T} - R \cdot \ln(p_1/p_0)\right] + N_B\left[s_0 + \int_{T_0}^{T_1'} c_{p,N_2}\frac{dT}{T} - R \cdot \ln(p_1'/p_0)\right]$$

Al poner en comunicación los dos depósitos, se tiene un gas ideal a p_2 y T_2. (Nótese que

$c_{v,N_2} = c_{v,O_2}$).

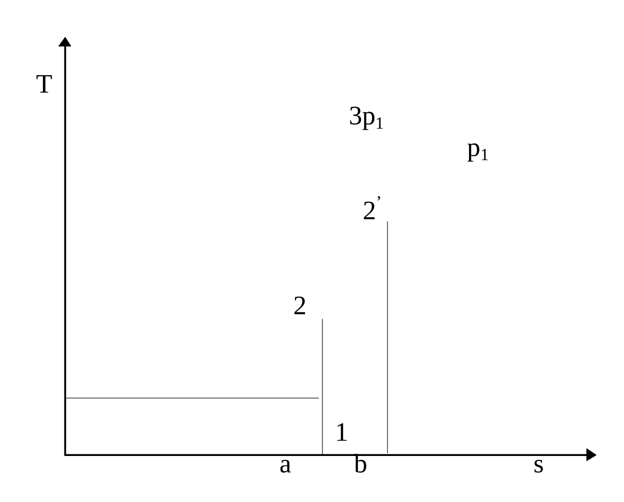
$$S_f = (N_A + N_B)\left[s_0 + \int_{T_0}^{T_2} c_{p,N_2}\frac{dT}{T} - R \cdot \ln(p_2/p_0)\right]$$

$$\Delta S = N_A\int_{T_1}^{T_2} c_{p,N_2}\frac{dT}{T} + N_D\int_{T_1'}^{T_2} c_{p,N_2}\frac{dT}{T} - N_A R \cdot \ln(p_2/p_1) - N_B R \cdot \ln(p_2/p_1')$$

$$\Delta S = \frac{7}{2}8{,}31 \cdot \left(50 \cdot \ln\frac{350}{450}\right) - 8{,}31 \cdot \left(50 \cdot \ln\frac{6{,}83}{10 \cdot 1{,}013} + 30 \cdot \ln\frac{6{,}83}{5 \cdot 1{,}013}\right) = \boxed{143{,}43 \quad J/K}$$

Ésta producción de entropía es menor, ya que no existe entropía de mezcla.

4)



$$|W_R| = \int_1^2 T \cdot d_2 s = \text{Area } 12' \; ab1$$

Proceso adiabático: $Q_{12} = 0$; $-W_{12} = \Delta U$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV - \left| W_{R12} \right|$$

$$\Delta s = c_V \cdot \ln(T_2/T_1) + R \cdot \ln(v_2/v_1) = c_p \cdot \ln(T_2/T_1) - R \cdot \ln(p_2/p_1) =$$

$$= c_p \cdot \left(\frac{n-1}{n} - R \right) \cdot \ln(p_2/p_1) = R \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{n-1}{n} - 1 \right) \cdot \ln(p_2/p_1)$$

$$\Delta s = 8{,}31 \cdot \left(\frac{1{,}4}{0{,}4} \cdot \frac{0{,}45}{1{,}45} - 1 \right) \cdot \ln 3 = 0{,}787 \quad \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\boxed{\Delta S = n \cdot s = 0{,}708 \quad \text{J/K}}$$

Calculamos ahora el trabajo de rozamiento:

$$\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = N \cdot \frac{RT_1}{n-1} \cdot \left(1 - (p_2/p_1)^{\frac{n-1}{n}} \right) = 0{,}9 \cdot \frac{8{,}31 \cdot 300}{0{,}45} \cdot \left(1 - 3^{0{,}45/1{,}45} \right) = -2025{,}7 \quad \text{J}$$

$$\Delta U = N \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = \frac{NR}{\gamma - 1} \cdot T_1 \cdot \left((p_2/p_1)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) = 2278{,}9 \quad \text{J}$$

$$-\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV + \left| W_R \right| = \Delta U \qquad \boxed{\left| W_R \right| = 253{,}2 \quad \text{J}}$$

9.20.- Dos máquinas frigoríficas, una reversible C y la otra irreversible M y con una misma producción de frío Q_0, funcionan entre los mismos dos depósitos térmicos de temperaturas $T_0 < T_a$ y T_a. Las irreversibilidades en la máquina M son debidas únicamente al intercambio de calor entre el refrigerante y los depósitos térmicos, ya que el ciclo es interiormente reversible, siendo 6/5 T_a la temperatura del refrigerante cuando intercambia calor con el depósito T_a y 2/3 T_0 cuando lo hace con T_0.

Suponiendo que T_a=2 T_0, determinar en función de Q_0, la potencia consumida por ambas máquinas y la relación entre sus coeficientes de eficiencia.

Solución:

1)

$$COP_C = \frac{T_0}{T_a - T_0} = \frac{\dot{Q}_0}{\left|\dot{W}\right|} \qquad \boxed{\left|\dot{W}\right| = \frac{T_a - T_0}{T_0}\dot{Q}_0 = \dot{Q}_0}$$

$$\left|\dot{Q}_a'\right| = \left|\dot{W}'\right| + \dot{Q}_0$$

Producción de entropía debido a la transmisión de calor:

Foco caliente:

$$\left|\dot{Q}_a'\right| \cdot \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{6/5 \cdot T_a}\right) = \frac{\left|\dot{Q}_a'\right|}{6 \cdot T_a}$$

Foco frío

$$\dot{Q}_0 \cdot \left(-\frac{1}{T_0} + \frac{1}{2/3 \cdot T_0}\right) = \frac{\dot{Q}_0}{2 \cdot T_0}$$

$$\Delta \dot{S}_{univ.} = \frac{\left|\dot{Q}_a'\right|}{6 \cdot T_a} + \frac{\dot{Q}_0}{2 \cdot T_0}$$

$$\nabla \dot{E} = \frac{\left|\dot{Q}_a'\right|}{6} + T_a \cdot \frac{\dot{Q}_0}{2 \cdot T_0} = \dot{Q}_0 + \frac{\left|\dot{Q}_a'\right|}{6}$$

$$\left|\dot{W}'\right| = \left|\dot{W}\right| + \nabla \dot{E} = \dot{Q}_0 + \dot{Q}_0 + \frac{\left|\dot{Q}_a'\right|}{6} = 2 \cdot \dot{Q}_0 + \frac{\left|\dot{Q}_a'\right|}{6}$$

$$\left|\dot{Q}_a'\right| = \dot{Q}_0 + \left|\dot{W}'\right|$$

$$\left|\dot{W}'\right| = 2\dot{Q}_0 + \frac{\dot{Q}_0}{6} + \frac{\left|\dot{W}'\right|}{6} \quad ; \quad \frac{5}{6}\left|\dot{W}'\right| = \frac{13}{6}\dot{Q}_0$$

$$\boxed{\left|\dot{W}'\right| = \frac{13}{5}\dot{Q}_0}$$

2)

$$\frac{COP_C}{COP_M} = \frac{\left|\dot{W}'\right|}{\left|\dot{W}\right|} = \boxed{\frac{13}{5}}$$

CAPÍTULO X

Relaciones Termodinámicas que se derivan del Primer y Segundo Principios.

10.1.- Resolver las siguientes cuestiones:

1) Calcular ΔU, ΔH, ΔS y ΔG para una masa de 5 g de agua que se comprime desde P_1=1 atm hasta P_2=90 atm a la temperatura constante de 50ºC. Considérese que, para el agua, α= 4,65·10^{-4} K^{-1}= cte. y que, a esa temperatura, su volumen específico es v_1=1,012 cm^3/g.

2) Calcular ΔH y ΔS en la solidificación de 10 moles de agua líquida subenfríada a 1 atm y –12ºC, pasando a hielo a 1 atm y –25ºC. Se considerará que la entalpía de fusión a 0ºC es 333 kJ/kg, y que las capacidades caloríficas específicas del agua líquida y del hielo son constantes y de valor, respectivamente: c_l= 1 cal/g K, c_h= 0,48 cal / gK.

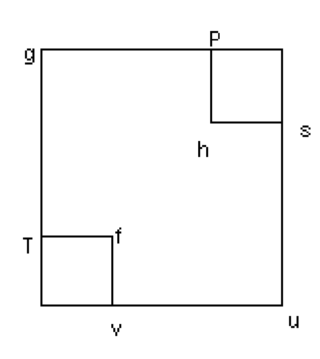
3) Calcular el calor y el trabajo intercambiados, así como ΔU y ΔH, de un sistema contenido en una vasija de paredes rígidas consistente inicialmente en 3 moles de CH_4, 10 moles de O_2 y 40 moles de N_2 a la temperatura de 25ºC, produciéndose la combustión completa del metano, y siendo la temperatura y la presión finales de 225ºC y 50 bar respectivamente. Se considera válida la aproximación de mezcla de gases ideales.

4) Calcular ΔU, ΔH y ΔS cuando se ponen en comunicación dos depósitos de paredes adiabáticas, uno conteniendo 5 litros de O_2 a 2 atm y 20ºC, y el otro 10 litros de N_2 a 4 atm y 60ºC. Se consideran las capacidades caloríficas molares del O_2 y del N_2 iguales a 5 R / 2= cte.

Solución:

1)

$$h = h(T,P) \rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow dh\Big]_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$



$$\rightarrow \begin{cases} dh = vdP + Tds \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \end{cases} ; \begin{cases} dg = vdP - sdT \\ \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dh\Big]_T = \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP = v(1 - T\alpha)dP \rightarrow \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \rightarrow$$

$$\rightarrow h_2 - h_1 = \int_{p_1}^{p_2} v(1-\alpha T)dP = v(1-\alpha T)(P_2 - P_1) =$$

=1,02·10^{-3}·(1-4,65·10^{-4}·323)·89·1,013·10^5=7753,5 J/Kg. ; ΔH=mΔh=**38,76J**

ΔU=ΔH-Δ(PV)=38,76-1,012·10^{-6}·5·89·1,013·10^5=**-6,86J**

$$Tds = dh - vdP = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]dP = -Tv\alpha dP \Rightarrow ds = -v\alpha dP \Rightarrow$$

$\Rightarrow \Delta S = -\alpha V \Delta P = \boxed{-0{,}021 J/K}$

Entalpía libre: $g=h-Ts \Rightarrow \Delta G=\Delta H-T\Delta S=38{,}76+323\cdot 0{,}021= \boxed{45{,}54J}$

2)

Agua líq. (1 atm, -12ºC)	$\Rightarrow$	Hielo(1 atm, -25ºC)
$\downarrow$	R	$\uparrow$
Agua líq.(1 atm, 0ºC)	$\rightarrow$	Hielo(1 atm, 0ºC)

Para el cálculo, consideraremos que el cambio de estado se produce a lo largo del proceso reversible R, teóricamente posible, que se muestra en el esquema.

$$\Delta h_l = \Delta u + p\Delta v \approx \Delta u = \int_{-12}^{0} c_1 dt; \Delta h_h = \Delta u + P\Delta v \approx \Delta u = \int_{0}^{-25} c_h dt$$

$$\Delta h = \Delta h_l + r + \Delta h_h = \int_{-12}^{0} c_l dt + r + \int_{0}^{-25} c_h dt = 12 + (-79{,}7) + 0{,}48 \cdot (-25) = -79{,}8 \frac{cal}{g}$$

$$\Delta H = -79{,}8 \cdot 10^{-3} \frac{kcal}{g} \cdot \frac{18g}{1mol} \cdot 10 = \boxed{-14{,}36\ kcal}$$

$$\Delta s = c_l \ln\frac{273}{261} + \frac{r}{273} + c_h \ln\frac{248}{273} = -0{,}293 \frac{cal}{gK};$$

$\Delta S=m\Delta s= \boxed{-58{,}82\ cal/K}$

3) Reacción que tiene lugar: $CH_4+20_2 \leftrightarrow 2H_2O+CO_2$.

COMP.		N_I
CH_4	$\rightarrow$	3
O_2	$\rightarrow$	10
N_2	$\rightarrow$	40
ΣN_I	$\rightarrow$	53

COMP.		N_F
CO_2	$\rightarrow$	3
H_2O	$\rightarrow$	6
O_2	$\rightarrow$	4
N_2	$\rightarrow$	40
ΣN_F	$\rightarrow$	53

La presión parcial del vapor de agua en el estado final, sería:

$$P_{H_2O} = 50bar\frac{6}{53} = 5{,}66bar \le P_{s(H_2O,225ºC)} = 25{,}504\ bar$$

Por lo que toda el agua formada se encontrará, en el estado final, en estado de vapor.

De la tabla de entalpías de formación estándar:

COMP.	Δh_f^0(kJ/mol)
CH_4 (g)	$\rightarrow$ -74,85
H_2 (g)	$\rightarrow$ -241,82
CO_2 (g)	$\rightarrow$ -339,52

Ya que el volumen de la vasija es constante, $Q_{i,f} = \Delta U_i^f = \Delta H_i^f - \Delta(PV)_i^f$.

$$\Delta H_i^f = H_P - H_R = 3\left[\int_{298}^{498} c_P dT + \Delta h_f^0\right]_{CO_2} + 6\left[\int_{298}^{498} c_P dT + \Delta h_f^0\right]_{H_2O} +$$

$$+\left[4\int_{298}^{498} c_P dT\right]_{O_2} + \left[40\int_{298}^{498} c_P dT\right]_{N_2} - 3\Delta h^0_{f,CH_4} = ... = \boxed{2110 \text{ kJ}}$$

(Los valores de los $c_{p,i}$ se han tomado de la tabla de gases ideales: c_p^*.)

$$\Delta(PV)_i^f = R\Delta(NT)_i^f = RN\Delta T = 88{,}08\text{kJ} \rightarrow \Delta U = -2198{,}1\text{kJ} \Rightarrow \boxed{Q = -2198{,}1 \text{ kJ}}$$

4)

$$N_{0_2} = \left[\frac{PV}{RT}\right]_{O_2} = ... = 0{,}416; N_{N_2} = \left[\frac{PV}{RT}\right]_{N_2} = ... = 1{,}464$$

$$P_f(V_{O_2} + V_{N_2}) = (N_{O_2} + N_{N_2})RT_f \Rightarrow P_f = \frac{1{,}88 \cdot 8{,}31 \cdot T_f}{15 \cdot 10^{-3}}$$

T_f lo calculamos a continuación por la conservación de la energía interna:

$$U_i = U_f \Rightarrow [Nc_v T]_{O_2} + [Nc_v T]_{N_2} = (N_{O_2} + N_{N_2})c_v T_f \Rightarrow T_f = ... = \boxed{324{,}1\text{K}} \quad (1)$$

Valor que sustituido en (1) da: P_f=3,37 bar

$$\Delta U_i^f = 0 \Rightarrow \Delta H_i^f = \Delta(PV)_i^f = NRT_f - (N_{O_2}RT_{i,O_2} + N_{N_2}RT_{i,N_2}) = ... = \boxed{-0{,}76\text{J}}$$

$$\Delta S_i^f = \left[Nc_P \ln\frac{T_f}{T_i} - R\ln\frac{XP_f}{P_i}\right]_{O_2} + \left[Nc_P \ln\frac{T_f}{T_i} - R\ln\frac{XP_f}{P_i}\right]_{N_2} = ... = \boxed{8{,}771\frac{J}{K}}$$

10.2.- Se supone el aire atmosférico gas perfecto de capacidad calorífica específica a presión constante c_p, y que se encuentra en equilibrio isoentrópico (Pv^{γ}=cte).

En determinado lugar de la superficie terrestre la intensidad del campo gravitatorio (aceleración de la gravedad), que se considera invariable con la altura, ya que ésta permanece muy pequeña respecto del radio terrestre, es g.

Calcular la variación de la entalpía específica del aire atmosférico sobre la vertical del lugar por unidad de desplazamiento vertical.

Solución:

Teorema fundamental de la hidrostática:

$$dP = -\rho g dz \qquad (1)$$

Ecuación térmica de los gases perfectos:

$$Pv = RT \Rightarrow \frac{1}{v} = \rho = \frac{P}{RT}$$

Sustituyendo en (1)

$$dP = \frac{-P}{RT} g dz \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{-g}{RT} dz = d(\ln P)$$

Debido al equilibrio isoentrópico:

$$Pv^{\gamma} = cte. \Rightarrow PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = cte. \Rightarrow P = kT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \Rightarrow \ln P = \ln k + \frac{\gamma}{\gamma-1}\ln T \rightarrow$$
$$d(\ln P) = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{1}{T}dT = \frac{-g}{RT}dz \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma-1}\int_{T_0}^{T} dT = \int_{z_0}^{z}\frac{-g}{R}dz \Rightarrow T_0 - T \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{g}{R}(z - z_0) \qquad (2)$$

Pero, por ser gas perfecto,

$$\frac{\gamma-1}{\gamma}\cdot\frac{1}{R} = \frac{\frac{c_P}{c_v}-1}{\frac{c_P}{c_v}}\cdot\frac{1}{c_P - c_v} = \frac{1}{c_p}$$

Sustituyendo en (2):

$$\boxed{T_0 - T = \frac{g}{c_p}(z - z_0)}$$

Con lo que $dh=c_p dT \Rightarrow h - h_0 = c_P\cdot(-g)/c_p(z-z_0) \Rightarrow \boxed{\frac{h-h_0}{z-z_0} = -g}$

Conclusión: en una atmósfera de G.P. en equilibrio isoentrópico donde g=9,8 m/s^2=cte, la entalpía de 1 kg de dicho gas disminuye, al aumentar la altura, en 9,8 J/m.

Nota 1: Es interesante comprobar la homogeneidad de la ecuación obtenida:

$$\left.\begin{array}{l}[h]=\dfrac{[M]\cdot[L]^2[T]^{-2}}{[M]}=[L]^2[T]^{-2}\\ [z]=[L]\end{array}\right\}\rightarrow\left[\dfrac{h-h_0}{z-z_0}\right]=\dfrac{[L]^2[T]^{-2}}{[L]}=[L]\cdot[T]^{-2}=[g]$$

Nota 2: El problema admite una resolución sencillísima y prácticamente inmediata:

$$Tds=dh-vdP\Rightarrow -v\rho gdz=-gdz\Rightarrow \boxed{\left.\dfrac{dh}{dz}\right]_s=-g}$$

10.3.- Resolver las siguientes cuestiones:

1) A partir de la ecuación fundamental Tds = dh – vdP, deducir la relación siguiente: $(\partial h/\partial P)_T = v - T(\partial v/\partial T)_P$.

2) Utilizando este resultado, determinar la variación de entalpía específica de un gas real de peso molecular Pm entre los estados $1(P_1,T)$ Y (P_2,T). Se supone que en el intervalo de presiones considerado, el gas satisface la ecuación térmica de estado: v = RT / PPm + b – a / RT, en la que a y b son constantes características del gas, y R es la constante molar universal de los gases.

3) Determinar la variación de entalpía específica entre los estados $1(P_1,T_1)$ y $2(P_2,T_2)$, de un gas de peso molecular Pm que satisface la ecuación térmica de estado: Pv / RT = 1 / Pm + aP / T, y cuya c_p a una presión P_0 baja es: c_p= 1 + bT. La presión P_0 es, muy inferior a P_1 y P_2, siendo a y b sendas constantes características del gas.

Solución:

1)

$$Tds = dh - vdP \Rightarrow \begin{cases} \left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial h}{\partial T}\right)_P \\ \left(\dfrac{\partial s}{P}\right)_T = \dfrac{1}{T}\left[\left(\dfrac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \dfrac{\partial^2 s}{\partial T\partial P} = \dfrac{1}{T}\dfrac{\partial^2 h}{\partial T\partial P} \\ \dfrac{\partial^2 s}{\partial P\partial T} = \dfrac{1}{T}\left[\dfrac{\partial^2 h}{\partial P\partial T} - \left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] - \dfrac{1}{T^2}\left[\left(\dfrac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T^2}\left[v - \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T\right] \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}$$

2) Si T = cte,

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP\right] \Rightarrow$$

$$h(P_2,T) - h(P_1,T) = \int_{P_1}^{P_2}\left(v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right)dP$$

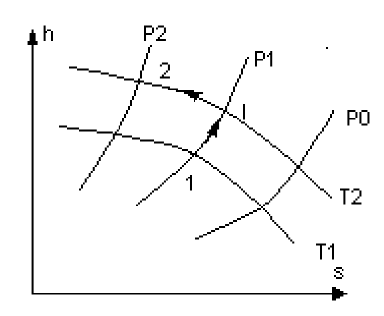
De la ec. Térmica,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PPm} + \frac{a}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{PPm} + b - \frac{a}{RT} - \frac{RT}{PPm} - \frac{T}{RT^2} = b - \frac{2a}{RT} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta h_{P_1}^{P_2}\Big]_T = \int_{P_1}^{P_2}\left(b - \frac{2a}{RT}\right)dP = \boxed{\left(b - \frac{2a}{RT}\right)\cdot(P_2 - P_1)}$$

3)



$$\Delta h_{T_1,P_1}^{T_2,P_2} = \int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP + \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT \quad ; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P(P_1,T); v = \frac{RT}{PPm} + aR \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PPm} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = 0$$

Efectivamente, c_P es función sólo de la temperatura, luego $c_p(P_1,T) = c_p(P_0,T)=1+bT$

Según demostramos en 1):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{PPm} + aR - \frac{RT}{PPm} = aR$$

Consideramos, por ejemplo, el camino **1-I-2** señalado en el diagrama. Entonces:

$$h_2 - h_I = \int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = aR(P_2 - P_1)$$

$$h_I - h_1 = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2}(1 + bT)dT = T_2 - T_1 + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{h_I - h_1 = T_2 - T_1 + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + aR(P_2 - P_1)}$$

10.4.- Se comprime gas propano desde el estado 1(14 atm,125ºC) hasta el estado 2(35 atm, 240ºC). Utilizando el método de discrepancias, determinar Δu, Δh, Δs.

Solución:

De las tablas correspondientes:

$$P_c = 42\text{atm}; T_c = 369{,}9\text{K}; c_P^* = 5{,}4\frac{\text{cal}}{\text{molK}} = 5{,}49 + 0{,}042T(K)$$

$$h_2 - h_1 = (h_2 - h_{2*}) + (h_{2*} - h_{1*}) - (h_1 - h_{1*})$$

$$h_{2*} - h_{1*} = \int_{T_1}^{T_2} c_P^* dT = 5{,}49\cdot(240-125) + \frac{0{,}042}{2}\left(513^2 - 318^2\right) = \boxed{2831{,}4\frac{\text{cal}}{\text{mol}}}$$

Entrando en el diagrama de discrepancias de entalpía con los valores

$$T_{r_2} = \frac{513}{369{,}9} = 1{,}39; P_{r_2} = \frac{35}{42} = 0{,}83$$

obtenemos:

$$-\frac{h_2 - h_{2*}}{RT_c} = 0{,}46 \Rightarrow h_2 - h_{2*} = -338{,}4\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Igualmente:

$$T_{r_1} = \frac{398}{369{,}9} = 1{,}07; P_{r_1} = \frac{14}{42} = 0{,}33 \rightarrow$$

$$\rightarrow -\frac{h_1 - h_{1*}}{RT_c} = 0{,}39 \Rightarrow h_1 - h_{1*} = -286{,}9$$

Por lo tanto, $\boxed{h_2 - h_1 = 2780 \text{ cal / mol}}$

En el diagrama del factor de compresibilidad se obtienen Z_1=0,99; Z_2=0,9.

$$\Delta u = u_2 - u_1 = (h_2 - P_2v_2) - (h_1 - P_1v_1) = h_2 - h_1 - (P_2v_2 - P_1v_1) =$$
$$= h_2 - h_1 - RT_c\left(T_{r_2}Z_2 - T_{r_1}Z_1\right)$$

Sustituyendo y operando: $\boxed{u_2 - u_1 = 2646{,}8 \text{ cal / mol.}}$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = (s_2 - s_{2*}) + (s_{2*} - s_{1*}) - (s_1 - s_{1*})$$

Entrando en el diagrama de discrepancias de entropía con T_{r2}=1,39, P_{r2}=0,83 obtenemos:

$$-\frac{s_2 - s_{2*}}{R} = 0{,}26 \Rightarrow s_2 - s_{2*} = -0{,}517\frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

Igualmente, con:

$$T_{r_1} = 1{,}07; P_{r_1} = 0{,}33$$

Obtenemos:

$$-\frac{s_1 - s_{1^*}}{R} = 0{,}3 \Rightarrow s_1 - s_{1^*} = -0{,}596\,\frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$s_{2^*} - s_{1^*} = 5{,}49\ln\frac{513}{398} + 0{,}042\cdot(513-398) - \frac{8{,}31}{4{,}18}\ln\frac{35}{14} = 4{,}041\frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

Obteniéndose, definitivamente: $\boxed{s_2 - s_1 = 4{,}480 \text{ cal / mol K}}$

10.5.- Calcular v, u, h, s y g del buteno a 490 K y 72 atm, habiéndose elegido como estado de referencia el líquido saturado a 350 K, en el que se asigna un valor nulo a su entalpía y su entropía.

Datos: - Se considerará que la ecuación de Clausius-Clapeyron para el equilibrio líquido-vapor del buteno es de la forma: log P(atm) = A – B / T(K), donde A y B son sendas constantes.

-Entalpía de vaporización a 350 K = r = 940 J / mol.

-Temperatura normal (a 1 atm.) de ebullición: T_{eb} = 267 K.

-c_p^* (cal / K mol) = - 0,204 + $8,65{\cdot}10^{-2}T - 5,11{\cdot}10^{-5}T^2$.

-Constantes críticas: P_c= 39,7 atm, T_c = 420 K.

Solución:

1) Cálculo de h:
Calculamos en primer lugar las constantes A y B:

$$\left.\begin{aligned}\log 1 &= A - \frac{B}{267}\\ \log 39{,}7 &= A - \frac{B}{420}\end{aligned}\right\} \Rightarrow \left.\begin{aligned} A &= \frac{B}{267}\\ B &= \frac{\log 39{,}7}{\frac{1}{267}-\frac{1}{420}}\end{aligned}\right\} \Rightarrow \log P = \frac{\frac{1}{267}-\frac{1}{T}}{\frac{1}{267}-\frac{1}{420}}\log 39{,}7$$

Expresión que, para T_1=350 K, da $P_1=P_{s,1}$=10,98 atm.

$$h_{(490\ K,\ 72\ atm)} = h_0 + r_{(77ºC)} + (h_{1^*} - h_1) + (h^* - h_{1^*}) - (h^* - h)$$

Del diagrama de discrepancias de h con T_{r1}=350 / 420=0,83 y P_{r1}=10,98 / 39,7=0,27:

$$\frac{h_{1^*} - h_1}{RT_c} = 0{,}45 \Rightarrow h_{1^*} - h_1 = 0{,}45 \cdot 2 \cdot 420 = 375{,}9\,\frac{cal}{mol}$$

Del diagrama de discrepancias de h con T_{r2}=490 / 420=1,16 y P_{r2}=72 / 39,7=1,81:
De modo que los correspondientes valores obtenidos se obtiene:

$$\frac{h^* - h}{RT_c} = 2 \Rightarrow h^* - h = 2 \cdot 2 \cdot 420 = 1680\,\frac{cal}{mol}$$

$$h^* - h_{1^*} = \int_{T_1}^{T} c_P^* dT = -0{,}204 \cdot (490 - 350) + \frac{8{,}65 \cdot 10^{-2}}{2}\left(490^2 - 350^2\right) -$$

$$-\frac{5{,}11 \cdot 10^{-5}}{3}\left(490^3 - 350^3\right) = 3778{,}3\,\frac{cal}{mol}$$

$$\boxed{h = 6403{,}4 \text{ cal / mol}}$$

2) Cálculo de v y de u

En el diagrama del factor de compresibilidad generalizado con T_{r2} y P_{r2} se obtiene Z≈0,52

$$\rightarrow v = \frac{1{,}52 \cdot 8{,}31 \cdot 490}{72 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5} = \boxed{0{,}29 \frac{dm^3}{mol}}$$

$$u = h - Pv = h - ZRT = 6403{,}4 - 509{,}6 = \boxed{5093{,}8 \text{ cal / mol}}$$

3) Cálculo de s:

Entrando en el diagrama de discrepancias de entropía:
Con T_{r1} y P_{r1} obtenemos:

$$\frac{s_{1^*} - s}{R} = 0{,}43 \Rightarrow s_{1^*} - s = 1{,}660 \frac{cal}{molK}$$

Y con T_r y P_r obtenemos:

$$\frac{s^* - s}{R} = 1{,}4 \Rightarrow s^* - s = 2{,}784 \frac{cal}{molK}$$

Por otro lado:

$$s^* - s_{1^*} = \int_{T_1}^{T} \frac{c_p^*}{T} dT - R\ln\frac{P}{P_1} = -0{,}24\ln\frac{490}{350} + 8{,}65 \cdot 10^{-2} \cdot (490 - 350) -$$

$$- \frac{5{,}11 \cdot 10^{-5}}{2}\left(490^2 - 350^2\right) - 2\ln\frac{72}{10{,}9} = -5{,}65 \frac{cal}{molK}$$

Operando, tenemos: $\boxed{s = 4{,}452 \frac{cal}{molK}}$

4) Cálculo de g:

$$g = h - Ts = 6403{,}4 - 490 \cdot 4{,}452 = \boxed{4221{,}7 \frac{cal}{mol}}$$

10.6.- La presión de vapor de una cierta sustancia en fase sólida viene dada por la expresión: log P_s(torr)=9,3390 – 1864,8 / T(K)
y en fase líquida : log P_l(torr)=7,7446 – 1453,1 / T(K)

Determinar:

1) La entalpía de sublimación y vaporización. Hacer algún comentario sobre las aproximaciones supuestas.
2) Temperatura y presión del punto triple.
3) ΔH y ΔS en la sublimación de 0,2 moles a 240 K.

Solución:

1)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{R\Delta v} \approx \frac{rP}{RT^2}$$

ya que se supone v”>>>v’, es decir, el volumen del líquido se considera despreciable frente al del vapor, para el que se supone un comportamiento de gas ideal.

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{r}{RT^2} \Rightarrow \frac{d(\log P)}{dT} = \frac{1}{2{,}302}\frac{r}{RT^2} \quad (1)$$

De acuerdo con las expresiones del enunciado, se tiene:

$$\frac{d(\log P_S)}{dT} = \frac{1864{,}8}{T^2}; \quad \frac{d(\log P_l)}{dT} = \frac{1453{,}1}{T^2}$$

Sustituyendo en (1):

$$\frac{r_s}{2{,}302RT^2} = \frac{1864{,}8}{T^2} \Rightarrow r_s = 1864{,}8 \cdot 2{,}302 \cdot 2 = \boxed{8538\,\frac{cal}{mol}}$$

Igualmente:

$$r_f = \ldots = \boxed{27810{,}6 \text{ J / mol}}$$

2)

$$9{,}3390 - \frac{1864{,}8}{T_{PT}} = 7{,}7446 - \frac{1453{,}1}{T_{PT}} \Rightarrow \boxed{T_{PT} = 258{,}3K}$$

Sustituyendo dicho valor en cualquiera de las dos expresiones del enunciado, se obtiene:

$$\boxed{P_{PT} = 131{,}6 \text{ torr}}$$

3)

$$r_s = 35{,}69\,\frac{kJ}{mol} \rightarrow \Delta H = 0{,}2 r_s = \boxed{7{,}14\,\frac{kJ}{mol}}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \boxed{29{,}7\,\frac{J}{mol}}$$

10.7.- Resolver las siguientes cuestiones:

1) Dos sistemas simples cerrados idénticos constituidos por un gas ideal de γ = cte, se someten a una compresión reversible ΔP; en uno de ellos, isoentrópica; y, en otro, isoterma. ¿Qué relación habrá entre las variaciones de sus volúmenes?

2) El coeficiente de dilatación isobárica es negativo en un cierto intervalo de temperaturas (por ejemplo, el agua líquida a 1 atm, entre 0ºC y 4ºC). Demostrar que dicha sustancia se enfría si se comprime de forma adiabática reversible, dentro del intervalo de temperaturas para el que $\alpha<0$.

Solución:

1)

$$T = f(P,v) \rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv = 0 \rightarrow \text{isoterma}(1)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P dv = \frac{c_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \frac{c_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \rightarrow \text{isoentrópica}(2)$$

Despejando de (1) y (2) dv y dividiéndolos: $\boxed{\dfrac{dv]_T}{dv]_s} = \dfrac{c_p}{c_v} = \gamma}$

2)

$$s = s(P,T) \rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP = \frac{c_P}{T} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

Aplicando Maxwell, tenemos:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\alpha v$$

obteniendo:

$$\left.\frac{c_P}{T} dT - \alpha v dP = 0\right]_{s=cte} \Rightarrow \boxed{\left.\frac{dT}{dP}\right]_s = \frac{vT}{c_P}\alpha \succ 0}$$

10.8.- La presión de saturación del metano, expresada en atm, en función de la temperatura, en K, viene dada por:

$\log P = -595{,}546 / T - 8{,}09938 - 4{,}04175 \cdot 10^{-2} T + 1{,}68655 \cdot 10^{-4} T^2 - 2{,}51751 \cdot 10^{-7} T^3$.

El volumen específico del metano líquido saturado a 165 K es 3,0496 cm^3 / g. Se supone que el vapor saturado a esa temperatura se comporta como un gas real cuyo factor de compresibilidad es Z = 0,78. Calcular la entalpía de vaporización del metano a 165 K.

Solución:

$Pv'' = ZRT$; a T = 165 K $\rightarrow \log P = 1{,}28207 \Rightarrow P = 19{,}15$ atm.

$$19{,}15 v'' = 0{,}78 \cdot \frac{0{,}082}{16} \cdot 165 \Rightarrow v'' = 34{,}49 \frac{cm^3}{g} \Rightarrow v'' - v' = 31{,}44 \frac{cm^3}{g}$$

Ecuación de Clausius-Clapeiron:

$$r = T(v'' - v')\frac{dP}{dT} \rightarrow (1)$$

Obtenemos para T=165 K:

$$\frac{dP}{dT} = 0{,}7298 \frac{atm}{K}$$

Sustituyendo en (1):

$$r_{(165K)} = \boxed{91{,}72 \frac{kcal}{kg}}$$

10.9.- Calcular el trabajo necesario para comprimir 300 g de NH_3 en un cilindro-émbolo mediante un proceso reversible isotermo a 609 K, desde 11,1 atm hasta 66,6 atm.

Solución:

$$df = -Pdv - sdT \Rightarrow df]_T = -Pdv \rightarrow w_T = \int_{(T)} Pdv = -\Delta f$$

$$f = u - Ts; w_T = -\Delta u + T\Delta s = T\Delta s - \Delta h + RT\Delta Z$$

De la tabla de constantes críticas:

P_c=111atm; T_c=406 K; así que: $P_{r_1} = 0{,}1; T_{r_1} = 1{,}5; P_{r_2} = 0{,}6; T_{r_2} = 1{,}5$

Del diagrama del factor de Z generalizado: Z_1=0,991, Z_2=0,951.

Del diagrama de discrepancias de entalpías:

$$\frac{h_{1*} - h_1}{T_c} = 0{,}094 \Rightarrow h_{1*} - h_1 = 38{,}3\frac{cal}{mol}; \frac{h_{2*} - h_2}{T_c} = 0{,}519 \Rightarrow h_{2*} - h_2 = 211\frac{cal}{mol};$$

Del diagrama de discrepancias de entropías:

$$s_{1*} - s_1 = 0{,}052\frac{cal}{molK}; s_{2*} - s_2 = 0{,}255\frac{cal}{molK};$$

Ya que el proceso es isotermo, $h_{2*} - h_{1*} = 0$, y

$$s_{2*} - s_{1*} = c_p^* \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1} = 0{,}358\frac{cal}{molK}$$

operando : $\Delta Z = -0{,}04; \Delta h = -173\frac{cal}{mol}; \Delta s = -3{,}78\frac{cal}{molK}$

sustituyendo : $w_T = -2180\frac{cal}{mol}; N = \frac{300}{17} mol \Rightarrow \boxed{|W_T| = 38{,}47 kcal}$

10.10.-Calcular, en cal / mol, el trabajo de compresión adiabática con trasvasamiento de un gas real desde P_1=3 atm, T_1=25ºC, hasta P_2=30 atm, T_2=596 K, sabiendo que para dicho gas P_c=300 atm, T_c=298 K; c_p^*=7 cal / mol K.

Solución:

$$h_2 - h_1 = (h_{1^*} - h_1)+(h_{2^*} - h_{1^*})-(h_{2^*} - h_2)$$

Según los valores dados:

$$T_{r_1} = \frac{T_1}{T_C} = 1; P_{r_1} = \frac{P_1}{P_C} = 0{,}01; T_{r_2} = \frac{T_2}{T_C} = 2; P_{r_2} = \frac{P_2}{P_C} = 0{,}1;$$

En el diagrama de discrepancias de entalpía se obtiene:

$$\frac{h_{1^*} - h_1}{T_c} = 0{,}023 \Rightarrow h_{1^*} - h_1 = 13{,}7\frac{cal}{mol}; h_{2^*} - h_2 = 137\frac{cal}{mol}$$

Por otro lado,

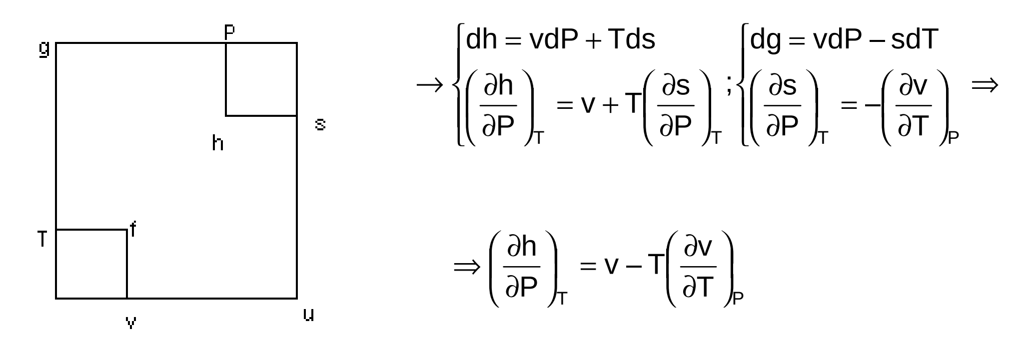
$$h_{2^*} - h_{1^*} = c_p^* \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{T_2}{T_1} = ... = 2086\frac{cal}{mol}$$

Finalmente:

$$\left|w_c\right| = h_2 - h_1 = \boxed{1962{,}7\frac{cal}{mol}}$$

10.11.- Un gran depósito contiene un gas de ecuación térmica P(v-b)=RT. Dicho gas experimenta una expansión reversible isoterma. Demostrar que la discrepancia de entalpía de ese gas debida a su comportamiento no ideal es h^*-h=-bP.

Solución:



$$\rightarrow \begin{cases} dh = vdP + Tds \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \end{cases} ; \begin{cases} dg = vdP - sdT \\ \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

De la ecuación térmica dada:

$$v = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{P} + b - \frac{TR}{P} = b$$

Por lo tanto:

$$h_{ideal} - h_{real} = h^* - h = \int_P^0 dh = \int_P^0 bdP = -bP$$

Y la discrepancia de entalpía del gas debida a su comportamiento no ideal es, efectivamente:

$$\boxed{h^* - h = -bP}$$

10.12.-La ecuación fundamental energética de un sistema termodinámico es $U = AS^3 / NV$, donde A es cierta constante y N es el número de moles. Determinar c_p, c_v, γ, α, K_T y K_s, y comprobar que se satisface la relación de Mayer entre c_p y c_v.

Solución:

$$\left.\begin{array}{l} U = A\dfrac{S^3}{NV} \\ dU = TdS - PdV \end{array}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T = \dfrac{3AS^2}{NV} \\ \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = \dfrac{6AS}{NV} = \dfrac{T}{C_V} \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{NV}{6A}\frac{1}{S}\frac{3AS^2}{NV} = \frac{S}{2} \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{S}{2}}$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P ; P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{AS^3}{NV^2} ; S^2 = \frac{NV}{3A}T = \frac{NT}{3A}\left(\frac{AS^3}{NP}\right)^{1/2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = \left(\frac{NT}{3A}\right)^2 \frac{A}{NP} = \frac{N}{9A}\frac{T}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{2N}{9A}\frac{T}{P} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{2N}{9A}\frac{T^2}{P} = \frac{2N}{9A}\frac{NV^2}{AS^3}\frac{9A^2S^4}{N^2V^2} = 2S = C_P \Rightarrow \boxed{C_P = 2S}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \boxed{\gamma = 4}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ; T = \frac{3A}{NV}\left(\frac{NV^2P}{A}\right)^{2/3} \Rightarrow V = \frac{NT^3}{9AP^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{NT^2}{3AP} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{9AP}{NT^3}\frac{NT^2}{3AP^2} = \frac{3}{T} = \boxed{\frac{NV}{AS^2}}$$

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{9AP^2}{NT^3}\frac{-2NT^3}{9AP^3} = \boxed{K_T = \frac{2}{P} = \frac{2NV^2}{AS^3}}$$

$$K_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S ; P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\frac{2AS^3}{NV^3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{NV^3}{2AS^3} \Rightarrow \boxed{K_S = \frac{NV^2}{2AS^3}}$$

Se trata de comprobar que:

$$c_p - c_v = \frac{TV\alpha^2}{NK_T}$$

En efecto:

$$\frac{TV\alpha^2}{NK_T} = \frac{TV\dfrac{9}{T^2}}{N\dfrac{2}{P}} = \frac{9}{2}\frac{VP}{TN} = \frac{9V}{2}\frac{AS^3NV}{NV^2 3AS^2} = \frac{3S}{2N} = \frac{3}{2}S$$

Que coincide con $c_p - c_v$, cumpliéndose la relación de Mayer, q. e. d.

10.13.- A 1 atm, y en el intervalo de temperaturas entre 0ºC y 100ºC, el volumen del Hg viene dado por la expresión $v = v_0(1+at+bt^2)$, siendo $a=0{,}1818\cdot10^{-3}\,ºC^{-1}$, $b=0{,}78\cdot10^{-8}\,ºC^{-2}$; v_0 es el volumen a 0ºC, y t la temperatura en ºC. La densidad del Hg a 0ºC es 13,595 g / cm^3, y su masa atómica 200,6. Determinar:

1) El valor de $(\partial c_p / \partial P)_T$ para el Hg a 25ºC y 1 atm.
2) El valor de c_p a 10^4 atm y 25ºC, si a 1atm y 25ºC es c_p=6,66 cal / mol K.

Solución:

1)

$$v = v_0 + av_0(T-273) + bv_0(T-273)^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = av_0 + 2bv_0(T-273) \qquad \boxed{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = 2bv_0}$$

Aplicando la relación:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

, se tiene:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -2bTv_0 = -2\cdot 0{,}78\cdot10^{-8}\cdot 298\cdot\frac{200{,}6\,g/mol}{13{,}595\,g/cm^3} = ... =$$

$$\boxed{1{,}66\cdot10^{-6}\,\frac{cal}{molKatm}}$$

2)

$$dc_p = \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow c_P(25^o C, 10^4 atm) = c_P(25^o C, 1atm) + \int_1^{10^4}\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T dP = ... =$$

$$\boxed{6{,}64\,\frac{cal}{molK}}$$

10.14.-La presión de saturación del amoníaco a 20ºC es 8,738 kp / cm^2, y su entalpía de vaporización es r=284,4 kcal / kg.

Admitiendo la aproximación de que el vapor de NH_3 se comporta como un gas ideal de c_p(cal / mol K)=6,6+6·10^{-3}t(ºC), y que el líquido es incompresible de c=1,1 kcal / kg K y densidad constante 0,59 g / cm^3 en el intervalo considerado, se desea que, con los datos dados, se determine si hay equilibrio entre el líquido y el vapor, vaporización o condensación, a 50ºC y 15 kp / cm^2.

Solución:

Sabemos que la entalpía libre de Gibbs, g, es el potencial termodinámico isobárico, de modo que para que exista equilibrio líquido-vapor de una substancia en determinadas condiciones, debe ocurrir que g no cambie de valor en la transición de fase; es decir, en la vaporización:

$$g=h-Ts \;\Rightarrow\; \Delta g=\Delta h-T\Delta s]_T$$

Vamos a calcular el Δg que se produciría en el paso de líquido a vapor en las condiciones del problema T_2, P_2, en 5 procesos parciales reversibles:

$$\text{líq.}(P_2,t_2)\rightarrow\text{líq.}(P_2,t_1)\rightarrow\text{líq.}(P_1,t_1)\rightarrow\text{vap.}(P_1,t_1)\rightarrow\text{vap.}(P_2,t_1)\rightarrow\text{vap.}(P_2,t_2)$$

$$\Delta h=\Delta h_I+\Delta h_{II}+\Delta h_{III}+\Delta h_{IV}+\Delta h_V=-1{,}1\cdot 30-(15-8{,}738)\cdot 9{,}8\cdot 10^4\,\frac{10^{-3}}{0{,}59}+$$

$$+284{,}4+0+\int_{20}^{50}\frac{1}{17}(6{,}6+6\cdot 10^{-3}\,t)dt=...\approx\boxed{253{,}02\,\frac{cal}{g}}$$

$$\text{Igualmente}:\Delta s=\Delta s_I+\Delta s_{II}+\Delta s_{III}+\Delta s_{IV}+\Delta s_V=1{,}1\cdot\ln\frac{293}{323}+0+\frac{284{,}4}{293}-$$

$$-\frac{2}{17}\ln\frac{50}{15}+\int_{293}^{323}[a+b(T-273)\;]\frac{dT}{T}$$

Operando, se obtiene $T\Delta s>253{,}02=\Delta h$, luego a P_2, T_2:

$$\boxed{\text{No hay equilibrio}\rightarrow\text{habrá vaporización}}$$

10.15.- En un proceso isotérmico a t=200ºC se comprime CO_2 desde P_1=5 bar hasta P_2=55 bar. Se pide:

1) Calcular Δf (Helmholtz) en kJ / kg.

2) Demostrar que $(\partial h / \partial v)_T = T(\partial P / \partial T)_V + v(\partial P / \partial v)_T$, y calcular Δh, Δs y Δg.

3) Si el proceso de compresión se hubiera realizado reversiblemente en un cilindro-émbolo, y, una vez realizado, se "suelta" el émbolo y vuelve libremente hasta que se restablece el estado inicial, ¿cuál habría sido la exergía destruida en todo el proceso, en kJ / kg?

4) Demostrar que $\ln F = -\ln(v-b) - 2a / RTv + b / (v-b)$, siendo F la fugacidad.

Datos:- Se supone que el CO_2 cumple la ecuación de estado de Van der Waals $(P+a/v^2)(v-b)=RT$, con a=190,9 N m^4 / kg^2, b=$0{,}948\cdot10^{-3}$ m^3 / kg, y R=8,314 J / mol K.

Para simplificar, se suponen calculados previamente:

-v_1(200ºC, 5 bar)=0,178 m^3 / kg

-v_2(200ºC, 55 bar)=0,01545 m^3 / kg

Solución:

1) De la ecuación térmica:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{R}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$df = -Pdv - sdT \Rightarrow df = -Pdv]_T ; \Delta f]_T = \int_{v_1}^{v_2} -Pdv = \int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{-RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}\right)dv =$$

$$\boxed{-RT\ln\frac{v_2-b}{v_1-b} - a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)}$$

Para los valores dados, sustituyendo y operando se obtiene:

$$\boxed{\Delta f = 212{,}3\,\frac{kJ}{kg} = -w_c = |w_c|}$$

2)

$$dh = vdP + Tds \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

como:

$$df = -sdT - Pdv \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \text{(Maxwell)}$$

obtenemos:

$$\boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}$$

$$\Delta h_T = \int_{v_1}^{v_2}\left(-\frac{RTb}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2}\right)dv = ... = \left[\frac{RTb}{(v_1-b)(v_2-b)} - \frac{2a}{v_1 v_2}\right](v_1 - v_2)$$

Para los valores dados: Δh=22 kJ / kg

Para los valores dados: Δs = -0,4732 kJ /kg K

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \Delta s = \int_1^2 \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv = \int_1^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv = \int_1^2 \frac{R}{v-b}dv = \boxed{R\ln\frac{v_2-b}{v_1-b}}$$

$$\Delta g]_T = \Delta h - T\Delta s = \ldots = 245{,}824 \text{ kJ / kg.}$$

3) Para restaurar el estado inicial consumiendo la mínima energía posible (proceso reversible), deberemos restituir la exergía que se ha destruido en el proceso natural que se ha producido, luego

$$\left|w_{c(1\to 2,rev)}\right| = i_{(2\to 1,irrev)} = \Delta f_1^2 = \boxed{212{,}53\,\frac{kJ}{kg}}$$

4) Si el comportamiento no es de gas ideal, se define la fugacidad según:

$$dg]_T = vdP \Rightarrow dg]_T = RTd(\ln F) = vdP$$

y

$$RTd(\ln F) = \frac{RTv}{(v-b)^2}dv + \frac{2a}{v^2}dv \Rightarrow \boxed{\ln F = -\ln(v-b) - \frac{2a}{RTv} + \frac{b}{v-b}}$$

10.16.- Todas las paredes son perfectamente diatérmanas.

Como se ve en la figura, un cilindro dividido por el émbolo **E** en dos partes inicialmente iguales **A** y **B** de volumen **V**, está sumergido en un baño de hielo fundente. Al émbolo **E** lo mantiene en su posición una cuerda **c**. **B** está vacío, y **A** contiene N kmol de metano, que se comporta como un gas de Van der Waals.

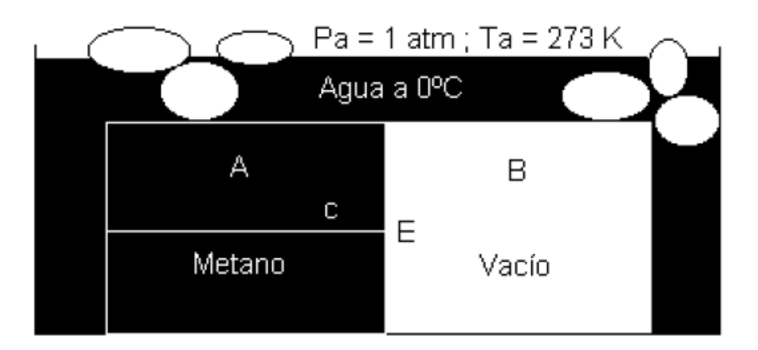
El calor de fusión del hielo en las condiciones de la experiencia es L, y se supone nulo el cambio de volumen en la fusión.

De repente se rompe **c**. Se pide calcular:

1) La masa de agua que cambia de estado, si es que esto ocurre, en función de N, a, V y L. **Aplicación numérica:** N=0,5, V=1m^3, L=333 kJ / kg.

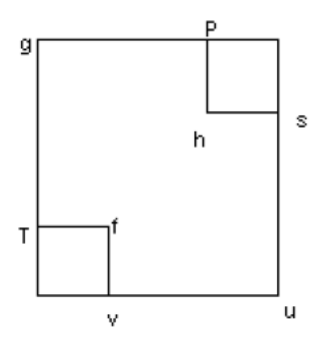
2) La variación de entropía del universo en función de R, N, a, V, b y T_a, si es que existe, y en tal caso explicar a qué es debida.

3) La variación de entalpía del metano en el proceso en función de N, a, V y L.



Solución:

1) Recordemos:



$$\left.\begin{aligned} du = Tds - Pdv; \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P \\ df = -Pdv - sdT; \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Luego:

$$\left| du_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dv\right|_T$$

De la ecuación térmica:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Se tiene:

$$du = \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right) dv \Rightarrow u_2 - u_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

$$U_2 - U_1 = N(u_2 - u_1) = Na\left(\frac{1}{V/N} - \frac{1}{2V/N} \right) = \frac{N^2 a}{2V}$$

Este incremento de energía interna del gas sólo puede proceder del calor "robado" al baño térmico. En consecuencia, parte del agua líquida (m) **se solidificará:**

$$U_2 - U_1 = Q_{1,2} = Lm \Rightarrow \boxed{m = \frac{N^2 a}{2LV}}$$

Aplicación numérica:

De las tablas de constantes de V. der W., a = 2,26 atm $(m^3 / kmol)^2$:

$$m = \frac{0{,}5^2 kmol^2 \cdot 2{,}26 \cdot 101{,}3 kJm^3 / kmol^2}{2 \cdot 333 \frac{kJ}{kg} \cdot 1 m^3} = 0{,}086 kg = \boxed{86 g}$$

2)

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{CH_4}; \Delta S_{H_2O} = -\frac{Q_{1,2}}{T_a} = \boxed{-\frac{N^2 a}{2VT_a}}$$

Para el metano,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \Rightarrow ds]_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

aparte:

$$df = -Pdv - sdT \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

luego:

$$\Delta s_{CH_4} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v-b} dv = R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \Rightarrow \Delta S_{CH_4} = N \Delta s_{CH_4} = \boxed{NR \ln \frac{2V - Nb}{V - Nb}}$$

Definitivamente:

$$\boxed{\Delta S_{univ} = NR \ln \frac{2V - Nb}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{2VT_a}}$$

3)

$$dh = vdP + Tds \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_T = v\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T + T\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$$

como:

$$df = -sdT - Pdv \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \text{ (Maxwell)}$$

obtenemos:

$$\boxed{dh = v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}$$

$$dh = v\left(-\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right) + T\frac{R}{v-b} = \frac{R}{v-b}\left(1-\frac{v}{v-b}\right) + \frac{2a}{v^2} = -\frac{RTb}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2}$$

De modo que:

$$\Delta h_{CH_4} = \int_{v_1}^{v_2} dh = \ldots = (v_2 - v_1)\left(\frac{2a}{v_1 v_2} - \frac{RTb}{(v_1 - b)(v_2 - b)}\right)$$

Finalmente:

$$\boxed{\Delta H_{CH_4} = N\Delta h_{CH_4} = \frac{N^2}{V}\left(a - \frac{RTb}{(1-Nb/V)(2-Nb/V)}\right)}$$

CAPÍTULO XI

Calidad de la Energía y Exergía.

11.1.- Un cuerpo c indilatable de capacidad térmica a volumen constante C recibe calor de un depósito térmico a T_3, aumentando su temperatura desde T_1 hasta T_2. Se pide:

1) Calcular el calor recibido y el aumento de energía interna de c.
2) Aumento de entropía de c, suponiendo que no hay irreversibilidades internas.
3) Aumento de entropía del universo.
4) Variación de exergía física de c y del depósito térmico, siendo T_a y P_a las condiciones ambientales.

Solución:

1)

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = CdT \Rightarrow \boxed{Q = C(T_2 - T_1) = \Delta U}$$

2)

$$dS_c = \frac{CdT}{T} \Rightarrow \boxed{\Delta S_c = C \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

3)

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_c + \Delta S_{T_3} = \boxed{C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{C(T_2 - T_1)}{T_3}}$$

4)

$$\Delta B_c = \left[U_c - T_a S_c + P_a V_c\right]_a^1 = \Delta U_c \Big]_a^1 - T_a \Delta S_c \Big]_a^1 + 0 = \boxed{C(T_2 - T_1) - T_a C \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

$$\Delta B_{T_3} = \left[U_{T_3} - T_a S_{T_3} + P_a V_{T_3}\right]_a^1 = \Delta U_{T_3}\Big]_a^1 - T_a \Delta S_{T_3}\Big]_a^1 + 0 = \boxed{-C(T_2 - T_1) + T_a \frac{C(T_2 - T_1)}{T_3}}$$

Efectivamente, se comprueba que la variación de la exergía almacenada en el depósito térmico disminuye justamente en el valor:

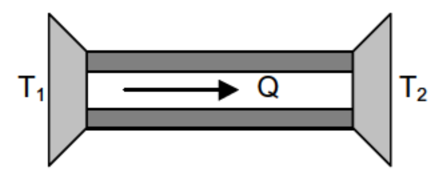
$$B_Q = -|Q|\left(1 - \frac{T_a}{T_3}\right)$$

Igualmente, se observa la destrucción de exergía debido a la irreversibilidad térmica que se produce en la transmisión del calor desde la fuente térmica al cuerpo, con una diferencia finita entre las temperaturas del depósito térmico y c.

11.2.- Una barra metálica pone en contacto térmico dos depósitos de temperaturas T_1 y T_2, siendo $T_1>T_2$. Considerando que sólo hay transmisión de calor longitudinalmente según el eje de la barra, y suponiendo que una vez alcanzadas las condiciones estacionarias la velocidad de transmisión de calor es Q, calcular:

1) Creación de entropía y flujo de entropía en la barra por unidad de tiempo.
2) Velocidad de variación en la entropía de los depósitos térmicos y del universo.
3) Exergía destruida por unidad de tiempo.

La temperatura ambiental es T_a.



Solución:

1)
Una vez que se alcanza el estado estacionario, dado que la entropía es función de estado, la entropía de la barra no variará con el tiempo:

$$\text{S de la barra} = \text{S}_\text{b} = \text{cte.} \Rightarrow \frac{dS_b}{dt} = 0$$

$$\dot{S}_b = 0 = \frac{\dot{Q}}{T_1} - \frac{\dot{Q}}{T_2} + \dot{S}_{cb} \Rightarrow \boxed{\dot{S}_{cb} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}\dot{Q}}$$

(=entropía creada en la barra debido a la irreversibilidad térmica por salto finito de temperaturas).

$$\mathring{S}_{T_1} = -\frac{\left|\mathring{Q}\right|}{T_1};\ \mathring{S}_{T_2} = \frac{\left|\mathring{Q}\right|}{T_2};\ \text{Flujo de entropía} = \boxed{\frac{\left|\mathring{Q}\right|}{T_1} - \frac{\left|\mathring{Q}\right|}{T_2}}$$

Vemos que la velocidad de creación de entropía es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia entre las temperaturas de los depósitos térmicos; y además para un mismo salto térmico la creación de entropía es tanto mayor cuanto menores sean las temperaturas de las fuentes térmicas.

2)

$$\frac{dS_{T_1}}{dt} = \mathring{S}_{T_1} = -\frac{\left|\mathring{Q}\right|}{T_1}; \quad \frac{dS_{T_2}}{dt} = \mathring{S}_{T_2} = -\frac{\left|\mathring{Q}\right|}{T_2}$$

Evidentemente:

$$S_{univ} = \mathring{S}_b + \mathring{S}_{T_1} + \mathring{S}_{T_2} = \mathring{S}_{cb}$$

Efectivamente el incremento de entropía en el universo es debido a la creación de entropía que se produce exclusivamente en la barra.

3)

$$\mathring{I} = T_a \, \mathring{S}_{univ} = \boxed{T_a \, \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \mathring{Q}}$$

11.3.- Un conjunto cilíndrico-émbolo (C-E) sin rozamientos, mantenido a P=cte, contiene en su estado inicial 50 litros de un vapor húmedo de título x_1=0,91 a t_1=160 ºC. Se pone en contacto térmico con un depósito de 0,8 m^3 que contiene un G.P. biatómico a 1,5 bar y a la temperatura ambiental de 20 ºC. Siendo la presión ambiental P_a=1 bar, se pregunta:

1) Variación total de entropía una vez que se alcanza el equilibrio final, supuesto aislado térmicamente el conjunto de los dos sistemas.
2) Idem suponiendo que ambos sistemas intercambian calor con la atmósfera. Se considerará el agua líquida incompresible, de densidad 1 g/cm^3 y capacidad térmica específica 4,18 J/kg.
3) Exergía del vapor en el estado inicial,. Representar la exergía específica en ese estado
en (P,v).

Solución:

1)Los parámetros necesarios del agua saturada se obtendrán de la tabla correspondiente.

$$v_1 = v' + x_1(v'' - v') = 1{,}102 \cdot 10^{-3} + 0{,}91 \cdot (0{,}307 - 1{,}102 \cdot 10^{-3}) = 0{,}279\,\frac{\mathrm{m}^3}{kg}$$

Masa total de agua:

$$m = \frac{V}{v_1} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{0{,}279} = 0{,}18\,\mathrm{kg}.$$

Hagamos la hipótesis inicial de que la temperatura final del gas sea T_{II}= t_1 =160 º C. En tal caso, la variación de energía interna del gas sería:

$$\Delta U_I^{II} = Nc_v(T_{II} - T_I) = N\frac{R}{\gamma - 1}(t_1 - T_I) = \cdots = 143{,}33 kJ; \left(N = \frac{PV}{RT} = \cdots = 49{,}28 mol \right)$$

Si todo el vapor se condensase, la variación de su entalpía (que sería el calor intercambiado, ya que su proceso es isóbaro) sería:

$$\Delta H = m\,(h' - h_1) = m\,x_1(h' - h'') = -340{,}44\ \mathrm{kJ}$$

de valor absoluto superior a la variación de energía interna calculada para el gas en la hipótesis hecha. Ello significa que efectivamente el estado final del agua es de vapor húmedo, con cierto título x_2:

$$-\Delta H = 143{,}33 = m\,(h_1 - h_2) = m\,(x_1 - x_2)(h'' - h') \Rightarrow x_2 = 0{,}52$$

$$\Delta S_{H_2O} = m(s_2 - s_1) = m(x_2 - x_1)\frac{r}{T} = -0{,}33\frac{kJ}{kg}$$

$$\Delta S_{gas} = N\left(c_v \ln\frac{T_{II}}{T_I} + R\ln\frac{V_{II}}{V_I} \right) = N\frac{R}{\gamma - 1}\ln\frac{T_{II}}{T_I} = \cdots = 0{,}4\frac{kJ}{kg}$$

Por tanto, la variación total de la entropía del universo será:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{gas} = \boxed{0{,}07\,\frac{kJ}{kg}}$$

2)
En este caso la temperatura final del conjunto agua + gas será la atmosférica:

$$\Delta S_{H_2O} = m[(s_3 - s_4) + (s_4 - s_1)] = m\left(c_p \ln\frac{T_a}{T_1} - \frac{x_1 r}{T_1}\right) = -1{,}076\,\frac{kJ}{K};\ \Delta S_{at} = \frac{Q_a}{T_a} = 1{,}52\,\frac{kJ}{K}$$

$$\Delta S_{gas} = N\,\frac{R}{\gamma - 1}\ln\frac{T_{II}}{T_a} = 0;\ Q_a = (H_1 - H_4) + (H_4 - H_3) = m[x_1 r + c_1(T_1 - T_a)] = 446kJ$$

de modo que

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{at} = \boxed{0{,}44\,\frac{kJ}{K}}$$

3)

$$B_1 = m[(u_1 - u_a) - T_a(s_1 - s_a) + P_a(v_1 - v_a)]$$

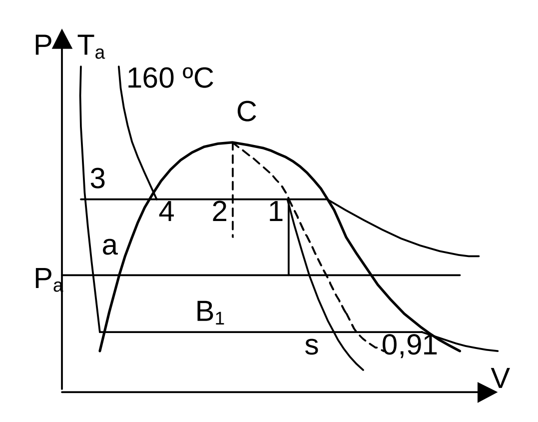
$$u_1 - u_a = (u_1 - u') + (u' - u_a) = x_1(u'' - u') + c_1(t_1 - t_a) = \cdots = 2{,}153{,}37\,\frac{kJ}{kg}$$

$$s_1 - s_a = (s_1 - s') + (s' - s_a) = x_1\frac{r}{T_1} + c_1 \ln\frac{T_1}{T_a} = \cdots = 6{,}010\,\frac{kJ}{kgK}$$

$$P_a(v_1 - v_a) = \cdots = 28{,}16\,\frac{kJ}{kg}$$

En resumen:

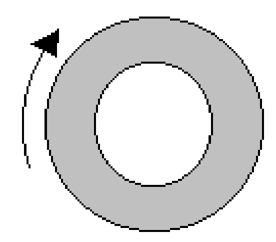
$$B_1 = \cdots = \boxed{75{,}28\,kJ}$$



11-4 Resolver las siguientes cuestiones:

1) Sean dos cilindros coaxiales, el interior fijo y el exterior móvil (que puede girar sobre el eje común), existiendo un fluido entre ambos. En una situación estacionaria, cuando el cilindro exterior gira a la velocidad de ω (r.p.m.), se quiere aplicar el par M para vencer la fricción, siendo T la temperatura del fluido.
Determinar la velocidad de destrucción de exergía en el fluido y comentar el efecto del valor relativo de T respecto de la temperatura ambiental T_a.

2) Utilizando los diagramas generalizados de discrepancias de entalpía y entropía, hallar el valor de la exergía con trasvasamiento molar [$b_t=(h_1 - h_a) - T_a (s_1-s_a)$] del N_2 a 166,5 K y 68 atm. (P_a=1 atm, T_a= 293 K).



Solución:

1) Consideramos como sistema el fluido comprendido entre los dos cilindros. Balance de energías:

$$\overset{\circ}{Q} - \overset{\circ}{W} = \overset{\circ}{U} = 0, \text{ con } \overset{\circ}{W} = 2\pi M\omega$$

Haciendo un balance de energía:

$$0 = -\overset{\circ}{Q}\left(1 - \frac{T_a}{T}\right) + \overset{\circ}{W} - \overset{\circ}{I}$$

donde

$$\overset{\circ}{I} = \frac{dI}{dt} = \overset{\circ}{W} - \overset{\circ}{Q}\left(1 - \frac{T_a}{T}\right) = \frac{T_a}{T}\overset{\circ}{W} = \boxed{\frac{T_a}{T} 2\pi M\omega}$$

es la destrucción de exergía por unidad de tiempo. Cuanto más bajo es el valor de T respecto de T_a , mayor es la velocidad de destrucción de exergía. En efecto, los rozamientos son termodinámicamente tanto más perjudiciales cuanto más baja es la temperatura a que tienen lugar.

2)

$$b_t(T_1,P_1) = (h_1-h_a) - T_a(s_1-s_a)$$

$$h_1 - h_a = (h_1 - h_{1^*}) + (h_{1^*} - h_{a^*}) - (h_a - h_{a^*})$$

$$s_1 - s_a = (s_1 - s_{1^*}) + (s_{1^*} - s_{a^*}) - (s_a - s_{a^*})$$

De las tablas de constantes críticas se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l} P_{c(N_2)} = 33{,}5 atm \\ T_{c(N_2)} = 126{,}2K \end{array}\right\} \rightarrow 1 \left\{\begin{array}{l} T_{r_1} = \dfrac{166{,}5}{126{,}2} = 1{,}32 \\ P_{r_1} = \dfrac{68}{33{,}5} = 2{,}03 \end{array}\right. \qquad a \left\{\begin{array}{l} T_{r_a} = \dfrac{293}{126{,}2} = 2{,}32 \\ P_{r_a} = \dfrac{1}{33{,}5} = 0{,}03 \end{array}\right.$$

De los diagramas termodinámicos de discrepancias de entalpía y entropía:

$$\frac{h_{1*} - h_1}{T_c} = 0{,}927 \frac{kcal}{Kkmol}; \qquad s_{1*} - s_1 = 0{,}525 \frac{kcal}{Kkmol}$$

Por las condiciones ambientales, se puede considerar ideal el comportamiento del N_2, de modo que las discrepancias de entalpías y de entropías en las condiciones ambientales sean nulas.

$$h_{1*} - h_{a*} = \int_{T_a}^{T_1} c^*_{p(N_2)} dT = \int_{T_a}^{T} \left(a + bT + cT^2 + \cdots\right) dT$$

De la tabla de capacidades caloríficas de gases a presión nula, para el N_2:

$$a = 6{,}903 \frac{cal}{molK}; b \circ 10^2 = -0{,}03753 \frac{cal}{molK^2}; c \circ 10^5 = 0{,}193 \frac{cal}{molK^3}$$

despreciándose el valor del resto de los coeficientes. Con lo cual podemos calcular $h_1 - h_a$.

De igual modo,

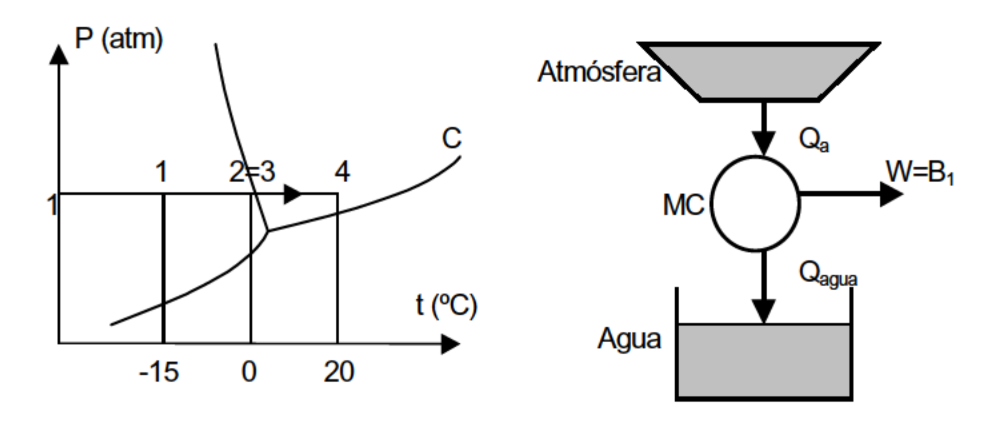
$$s_{1*} - s_{a*} = \int_{T_a}^{T_1} c^*_{p(N_2)} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_1}{P_a}$$

con lo cual podemos calcular s_t - s_a .

Operando y sustituyendo:

$$\boxed{b_{t_1} \approx 2706{,}8 \frac{kcal}{mol}}$$

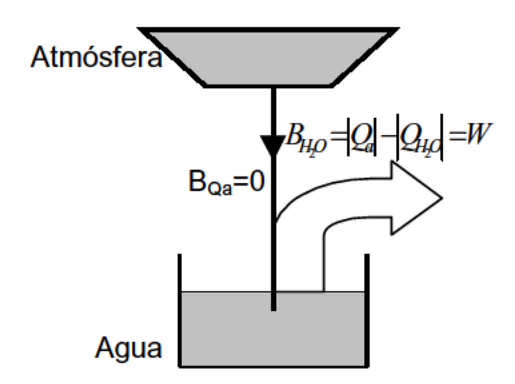
11.5.- Se tienen 25 kg de hielo a –15 ºC y presión ambiental de 1 atm. Siendo la temperatura ambiental T_a= 293 K, determinar el máximo trabajo útil que puede obtenerse de esa barra de hielo.
Naturalmente, suponiendo que la única fuente de calor, aparte del agua, es la atmósfera (depósito térmico a T_a).



Solución:

La forma de obtener el máximo trabajo útil es hacer funcionar una máquina de ideal Carnot, reversible, entre la atmósfera como fuente caliente y el agua como fuente fría. Esta máquina funcionaría en tres etapas:
a.- desde el estado inicial del hielo hasta comenzar su fusión (1-2);
b.- durante la fusión del hielo (2-3); y
c.- durante el calentamiento del agua líquida hasta la temperatura atmosférica.

La figura superior derecha es, de hecho, un diagrama de flujo de energía, con las longitudes de las flechas proporcionales a los valores de flujos energéticos. El diagrama de flujo de exergía, representado en la figura inferior es, de hecho, la expresión del balance de exergía.



En resumen; el máximo trabajo útil que puede obtenerse de esa barra de hielo es justamente su contenido exergético.

Consideraremos c_h= 2,05 J/ gK= cte; r_f = 333 J/ g; c_1= 4,19 J / g K= cte. Asimismo, se consideran incompresibles el hielo, el líquido y el cambio de volumen específico en la fusión.

$$W_{max}= b_1= (u_1 - u_a)-T_a (s_1 - s_a) + P_a (v_1 - v_a)$$

$$u_1 - u_a = (u_1 - u_2) + (u_2 - u_3) + (u_3 - u_a) = c_h (t_1 - t_2) - [r_f - P_a (v_2 - v_3)] + c_1 (t_3 - t_a)=$$

$$=2,05\cdot(-15-0)+ (-333-1,1,013\cdot 10^2 (v_h - v_1)) + 4,19\cdot(0-20) = - 447,55 \text{ kJ/ kg.}$$

$$s_1 - s_a = (s_1 - s_2) + (s_2 - s_3) + (s_3 - s_a) = c_h \ln\frac{T_1}{T_2} + \frac{-r_f}{T_2} + c_1 \ln\frac{T_3}{T_a} =$$

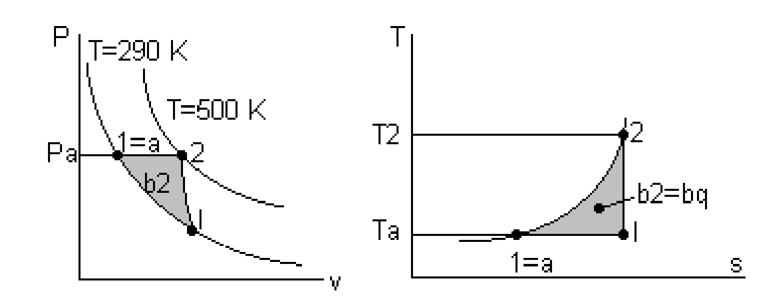
$$= 2,05 \ln\frac{258}{273} - \frac{333}{273} + 4,19 \ln\frac{273}{293} = -1,632 \frac{kJ}{kgK}; P_a(v_1 - v_a) \approx 0$$

de modo que

$$B_1 = W = m \cdot b_1 = 25(-447,55 + 293 \cdot 1,622) = \boxed{765,65\, kJ}$$

11.6.- En el interior de un dispositivo cilindro-émbolo (C-E) se tienen 50 moles de oxígeno (G.P. de c_p=29 J/mol K). La presión y la temperatura iniciales coinciden con las ambientales : P_a=1,05 atm, T_a= 290 K. Se suministra calor al gas reversiblemente de manera que su presión se mantenga constante hasta que alcance una temperatura final de 500 K.

1) Determinar el contenido exergético de esa energía calorífica y representar la exergía específica final del gas en (P,v) y (T,s).
2) Si el intercambio de calor tiene lugar con un depósito térmico de T_D= 700 K, y considerando un proceso en el que el estado final del gas es le mismo del apartado anterior, determinar la destrucción de exergía en el proceso y comprobar que el contenido exergético del calor cedido por el depósito coincide con la disminución de su contenido en exergía.



Solución:

1)
El estado I coincide con el atmosférico a; por tanto, su exergía es nula: b_1 = b_a = 0.
Haciendo un balance de exergía y, puesto que el proceso es reversible y la presión es en todo momento la ambiental (de forma que el trabajo útil intercambiado es nulo), resulta:

$$B_2 = B_1 + \int_{1,2}\left(1 - \frac{T_a}{T}\right)\delta Q = B_Q$$

$$B_2 = Nb_2 = N\left[(u_2 - u_a) - T_a(s_2 - s_a) + P_a(v_2 - v_a)\right] =$$

$$= N\left[c_v(T_2 - T_a) - T_a c_p \ln\frac{T_2}{T_a} + P_a\frac{RT_2}{P_a} - RT_a\right] = Nc_p\left[(T_2 - T_a) - T_a \ln\frac{T_2}{T_a}\right] =$$

$$= 50 \cdot 29 \cdot \left(500 - 290 - 290\ln\frac{500}{290}\right) = \boxed{75{,}44\, kJ = B_Q}$$

2)
Del balance de exergía,

$$B_1 + Q_{1,2}\left(1 - \frac{T_a}{T_D}\right) = B_2 + I$$

y puesto que

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + P_a(V_2 - V_1)$$

se tiene

$$I = T_a\left(S_2 - S_1 - \frac{Q_{1,2}}{T_D}\right) = T_1(\Delta S + \Delta S_D) = T_a \Delta S_{univ}$$

Volviendo a la ecuación inicial del balance, y dado que:

$$Q_{1,2}\rfloor_P = H_2 - H_1 = Nc_p(T_2 - T_1) = 50 \cdot 29 \cdot (500 - 290) = 304{,}5kJ$$

resulta

$$\Delta B = 304{,}5 \cdot \left(1 - \frac{290}{700}\right) - 75{,}44 = \boxed{102{,}91\,kJ}$$

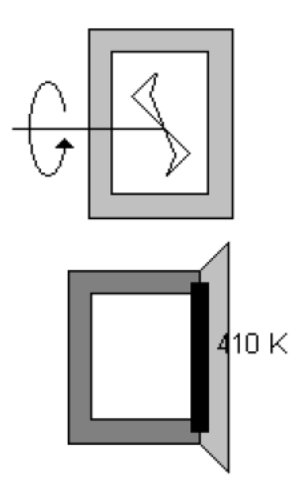
$$\Delta B_D = \Delta U_D - T_a \Delta S_D = -Q_{1,2} + T_a \frac{Q_{1,2}}{T_D} = -Q_{1,2}\left(1 - \frac{T_a}{T_D}\right)$$

de modo que, en efecto,

$$\Delta B_D + B_2 - B_1 = I$$

11.7.- Un depósito de paredes rígidas y adiabáticas contiene 5 kg de vapor húmedo de título x=0,7 a presión de 2 bar. Mediante un motor eléctrico se hace girar en su interior una rueda de paletas, desconectándose el motor cuando se alcanza el estado de vapor saturado seco. Siendo P_a= 1,05 bar y T_a=290 K:

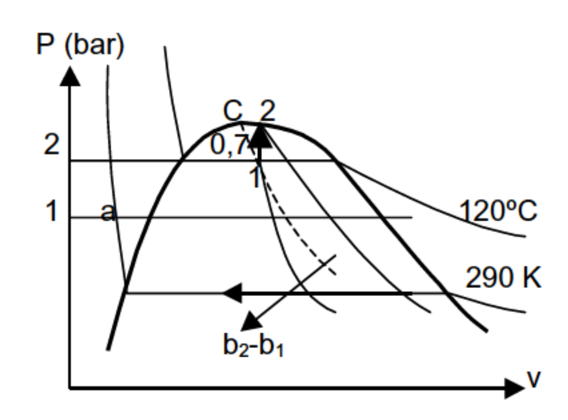
1) Determinar la máxima proporción de trabajo cedido por la rueda de paletas que puede recuperarse como trabajo útil.
2) Si el proceso se hubiera realizado poniendo el depósito en contacto térmico con un depósito térmico a 410 K, determinar la destrucción de exergía y comentar las consecuencias de orden práctico que se pueden extraer de los resultados obtenidos en este problema.



Solución:

1)
De las tablas del agua saturada (líquido + vapor):

P (bar)	T (º C)	v' (m^3/ kg)	v'' (m^3/ kg)	r (kJ /kg)	h''(kJ/kg)	s' (kJ/kg)
2	120	0,00106	0,892	2202	2706	1,528
2,9	133	0,001072	0,625	2165	2724	1,665



$$v_1 = v_1^{'} + x_1\left(v_1^{"} - v_1^{'}\right) = 1{,}06 \cdot 10^{-3} + 0{,}7 \cdot \left(0{,}892 - 1{,}06 \cdot 10^{-3}\right) = 0{,}625\frac{m^3}{kg} = v_2$$

Siendo $W'_{1,2}$ la energía transmitida por las paletas al vapor (rozamiento):

$$W_{1,2}^{'} = Q_{1,2} = m(u_1 - u_2)$$

$$h_1 = h_1^{'} + x_1 r_1 = h_1^{"} - r_1(1 - x_1) = 2706 - 2202 \cdot (1 - 0{,}7) = 2045{,}4\frac{kJ}{kg}$$

$$u_1 = h_1 - P_1 v_1 = 2045{,}4 - 2 \cdot 10^2 \cdot 0{,}625 = 1920{,}4\frac{kJ}{kg}$$

$$u_2 = h_2 - P_2 v_1 = 2724 - 2{,}9 \cdot 10^2 \cdot 0{,}625 = 2542{,}7\frac{kJ}{kg}$$

$$-W_{1,2}^{'} = m(u_2 - u_1) = 5 \cdot (2542{,}7 - 1920{,}4) = 3111{,}5kJ$$

Cálculo del incremento de entropía:

$$s_1 = s_1^{'} + x_1\frac{r_1}{T_1} = 1{,}528 + 0{,}7\frac{2202}{393} = 5{,}450\frac{kJ}{kgK}$$

$$s_2 = s_2^{'} + \frac{r_2}{T_2} = 1{,}665 + \frac{2165}{406} = 6{,}997\frac{kJ}{kgK}$$

Dado que $v_1 = v_2$: $P_a(v_2 - v_1) = 0$

$$B_2 - B_1 = m\left[u - T_a s + P_a v\right]_1^2 = 5 \cdot \left[2542{,}7 - 1920{,}4 - 290 \cdot (6{,}997 - 5{,}450)\right] = 868{,}5kJ$$

Del trabajo cedido, y que el vapor recibe en forma de calor incrementando su exergía en $B_2 - B_1$ sólo podrá ser recuperado precisamente ese incremento de exergía. El resto es exergía destruida por irreversibilidad. En efecto, haciendo un balance de exergía:

$$B_1 + \left|W_{1,2}^{'}\right| = B_2 + I$$

y el rendimiento sería:

$$\varphi = \frac{B_2 - B_1}{\left|W_{1,2}^{'}\right|} = \frac{862{,}5}{3111{,}5}) = 0{,}279 = \boxed{27{,}9\%}$$

2)
Como en el caso anterior, $B_2 - B_1 = 868{,}5$ kJ, e igualmente $Q_{1,2} = 3111{,}5$ kJ, pero en este caso la exergía empleada, B_Q, será:

$$B_Q = Q_{1,2}\left(1 - \frac{T_a}{T_B}\right) = 3111{,}5\left(1 - \frac{290}{410}\right) = 910{,}68\,kJ$$

de modo que

$$B_1 + B_Q = B_2 + I \Rightarrow I = -868{,}5 + 910{,}68 = \boxed{42{,}18\,kJ}$$

y siendo el nuevo rendimiento exergético:

$$\varphi^{'} = \frac{B_2 - B_1}{B_Q} = \frac{868{,}5}{910{,}68} = 0{,}953 = \boxed{95{,}3\%}$$

Si un proceso puede realizarse mediante la aportación energética necesaria en forma de calor, no se utilizará trabajo y otra energía de calidad superior, ya que ello supondría una mayor destrucción de exergía. Evidentemente, esto es una conclusión válida desde el punto de vista termodinámico, y no necesariamente útil considerando los aspectos técnicos y económicos del proceso.

11.8.- Un recipiente cilíndrico de paredes rígidas e indeformables de V= 2 m^3, está dividido en dos compartimentos mediante un émbolo de anchura despreciable y que se desliza sin rozamiento. Uno de los compartimentos contiene N_2 y el otro CO_2.
Inicialmente el émbolo está justamente en el centro del recipiente, encontrándose ambos gases en equilibrio termodinámico a 3 bar y 17 ºC. A continuación dicho recipiente se pone en contacto térmico con un depósito de calor a 1000 ºC hasta que, una vez alcanzado un nuevo equilibrio termodinámico, la presión en el recipiente sea de 9 bar.
Suponiendo que no hay disipación de energía calorífica hacia el medio exterior, y admitiendo la aproximación de gas ideal, se pregunta:

1) La masa de los gases CO_2 y N_2 contenidos en el recipiente.
2) Calor cedido por el depósito térmico en kJ.
3) Aumento de exergía en el N_2.
4) Exergía destruida en el proceso, indicando el tipo de irreversibilidad que origina dicha destrucción.

Datos: $c_v(N_2)$= 0,78 J/Kg,; $c_v(CO_2)$=0,85 J/kg; T_a=290 K; P_a=1 bar; $Pm(N_2)$=28; $Pm(CO_2)$= 44.

Solución:

1)

$$PV = NRT \Rightarrow N = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 1}{8{,}31 \cdot 290} = 124{,}6 mol = N_{N_2} = N_{CO_2} \Rightarrow$$

$$m_{N_2} = 20 \cdot 124{,}6 = \boxed{3488{,}8\ g} \ ; \quad m_{CO_2} = 44 \cdot 124{,}6 = \boxed{5482{,}4\ g}$$

2)

$$\left.\begin{array}{l} 9 \cdot 10^5 V_2 = 124{,}6 \cdot 8{,}31 T_2 \\ 9 \cdot 10^5 \cdot (2 - V_2) = 124{,}6 \cdot 8{,}31 T_2 \end{array}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} V_2 = 1 m^3 \\ T_2 = 870{,}25 K \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta U_{N_2} = 3488{,}8 \cdot 8{,}78 \cdot (870{,}25 - 290) \cdot 10^{-3} = 1579 kJ \\ \Delta U_{CO_2} = 5482{,}4 \cdot 0{,}85 \cdot (870{,}25 - 290) \cdot 10^{3} = 2704 kJ \end{array}\right\} \mathrm{Q} = \Delta \mathrm{U}_{\mathrm{N_2}} + \Delta U_{CO_2} = \boxed{4283\ kJ}$$

3) Como $v_2 = v_1$:

$$B_2 - B_1 = m_{N_2} [u_2 - u_1 - T_a (s_2 - s_1)]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R_m \ln \frac{P_2}{P_1} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad T_a (s_2 - s_1) = \cdots = 248{,}57 \frac{J}{g}$$

$$B_2 - B_1 = 1579 - 248{,}57 \cdot 3{,}488 = \boxed{711{,}8\ kJ}$$

4)

$$Q\left(1-\frac{T_a}{T_D}\right)=4283\cdot\left(1-\frac{290}{1273}\right)=3307{,}3kJ=\Delta B_{N_2}+\Delta B_{CO_2}+I$$

$$\Delta B_{CO_2}=\Delta U_{CO_2}-mT_a c_{v(CO_2)}\ln\frac{T_2}{T_1}=2704-5{,}48\cdot 290\cdot 0{,}85\cdot\ln\frac{870{,}25}{290}=1218{,}9kJ$$

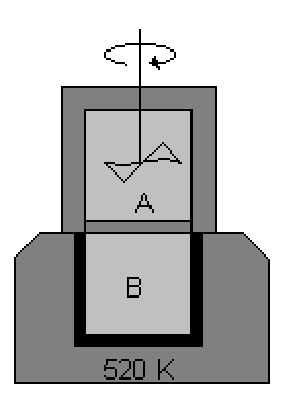
de modo que:

$$I=3307{,}3-1218{,}9-711{,}8=\boxed{1376{,}6\,kJ}$$

La destrucción de exergía se debe a las irreversibilidades externas, es decir, al salto finito de temperaturas en la transmisión del calor (irreversibilidad térmica).

11.9.- En el interior de un recipiente de paredes rígidas de V= 3 m^3 se ha colocado un émbolo de D de espesor despreciable y adiabático. Inicialmente E se encuentra justamente en el centro del recipiente, separándolo en dos mitades A y B. Las paredes de A se han recubierto con un aislante térmico perfecto, y en su interior hay 4,2 kg de vapor húmedo a 140 ºC. Las paredes de B son diatérmanas, y en su interior hay aire a T_a= 290 K. El aire se puede considerar mezcla de gases ideales de composición volumétrica: 21% O_2, 97% N_2.
En un instante dado se acciona mediante un motor eléctrico una rueda de paletas de volumen despreciable sumergida en A y, al mismo tiempo, se pone b en contacto térmico con un depósito de calor a 520 K, considerándose que no hay intercambio de calor con ningún otro sistema. La potencia suministrada por la rueda de paletas es de 2 kW, la velocidad de transmisión de calor a B es tal que, en todo momento, E se mantiene fijo en su posición inicial, finalizando ambas interacciones cuando el vapor de A alcanza justamente el estado de vapor saturado seco.
Siendo P_a= 1,02 bar, se pregunta:

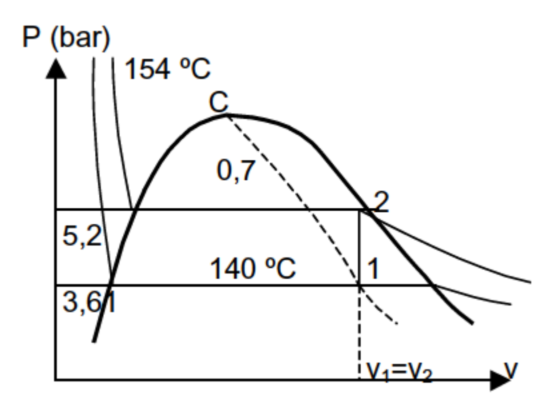
1) Tiempo de duración del proceso y número de moles de cada uno de los componentes en el aire.
2) Variación de entropía del vapor y temperatura final del aire.
3) Variación de entropía del aire y contenido exergético del calor suministrado por el depósito térmico al aire durante el proceso.



Solución:

1) De las tablas del agua saturada (líquido+vapor):

P (bar)	T (º C)	v' (m^3/ kg)	v'' (m^3/ kg)	r (kJ /kg)	h''(kJ/kg)	s' (kJ/kg)
2	120	0,00106	0,892	2202	2706	1,528
2,9	133	0,001072	0,625	2165	2724	1,665



$$v_1 = \frac{V}{m} = \frac{1{,}5m^3}{4{,}2kg} = 0{,}357\frac{m^3}{kg}$$

A 140 ºC la presión de saturación es 3,61 bar, que es también la presión del aire. El estado 2 es vapor saturado seco de volumen específico v_2 , siendo su presión de 5,2 bar:

$$v_1 = v_1^{'} + x_1\left(v_1^{"} - v_1^{'}\right) = v_2 \rightarrow \quad 0{,}357 = 1{,}08\cdot 10^{-3} + x_1\left(0{,}509 - 1{,}08\cdot 10^{-3}\right) \Rightarrow x_1 = 0{,}7$$

De un balance de energía en el vapor resulta:

$$|W_R| = U_2 - U_1 = m(u_2 - u_1)$$

$$h_1 = h_1^{'} + x_1 r = \cdots = 2090{,}7\frac{kJ}{kg};\ \ u_1 = h_1 - P_1 v_1 = 2090{,}7 - 3{,}61\cdot 10^2\cdot 0{,}357 = 1969{,}8\frac{kJ}{kg}$$

$$h_2 = h_2^{'} + r_2 = \cdots = 2750{,}5\frac{kJ}{kg};\ \ u_2 = h_2 - P_2 v_2 = 2750{,}5 - 5{,}2\cdot 10^2\cdot 0{,}357 = 2504{,}9\frac{kJ}{kg}$$

$$\Rightarrow |W_R| = 4{,}2\cdot(2504{,}9 - 1961{,}8) = 2533kJ = |N|z = 2z \Rightarrow \boxed{z = 21\,min\,6{,}5\,s}$$

$$PV = NRT \rightarrow 3{,}61\cdot 10^5\cdot 1{,}5 = N_{tot}\cdot 8{,}31\cdot 290 \Rightarrow N_{tot} = 224{,}7mol$$

y por tanto:

$$N_{N_2} = x_{N_2}N_{tot} = \boxed{177{,}5\ mol};\ \ N_{O_2} = x_{O_2}N_{tot} = \boxed{47{,}1\ \ mol}$$

2)

$$\Delta S_v = m(s_2 - s_1)\ \text{ con } \left\{\begin{array}{l} s_1 = s_1^{'} + x_1\dfrac{r_1}{T_1} = 1{,}799 + 0{,}7\dfrac{2145}{273+140} = 5{,}374\dfrac{kJ}{kgK} \\ s_2 = s_2^{"} = s_2^{'} + \dfrac{r_2}{T_2} = 1{,}882 + \dfrac{2101}{154+273} = 6{,}802\dfrac{kJ}{kgK} \end{array}\right\}\ \Delta S_v = 6\frac{kJ}{K}$$

La presión final en el aire es la misma que en el vapor, es decir, 5,2 bar:

$$\mathrm{T}_2^{'} = \frac{P_2 V}{NR} = \frac{5{,}2\cdot 10^5\cdot 1{,}5}{224{,}7\cdot 8{,}31} = 417{,}72\,K$$

3)

$$\Delta s^{'} = \Sigma(x_i \Delta s_i) = x_{N_2} \Delta s_{N_2} + x_{O_2} \Delta s_{O_2} = \left(x_{N_2} c_{pN_2} + x_{O_2} c_{pO_2}\right) \ln \frac{T_2^{'}}{T_1} - R\left(x_{N_2} \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta s^{'} = (0{,}79 + 0{,}21) \cdot \frac{7}{2} \cdot 8{,}31 \cdot \ln \frac{417{,}72}{290} - 8{,}31 \cdot \left(0{,}79 \cdot \ln \frac{5{,}2}{3{,}6} + 0{,}21 \cdot \ln \frac{5{,}2}{3{,}6} \right) = 7{,}581 \frac{J}{molK}$$

de modo que

$$\Delta S^{'} = N \Delta s^{'} = \boxed{1{,}703 \frac{kJ}{K}}$$

El contenido en exrgía del calor suministrado por el depósito será:

$$\mathrm{B}_Q = Q_{1,2} \left(1 - \frac{T_a}{T_D} \right)$$

donde

$$Q_{1,2} = \Delta U = N \Delta u = N\left(x_{N_2} c_{vN_2} + x_{O_2} c_{vO_2}\right)\left(T_2^{'} - T_1\right) = 596{,}21 kJ$$

Por tanto:

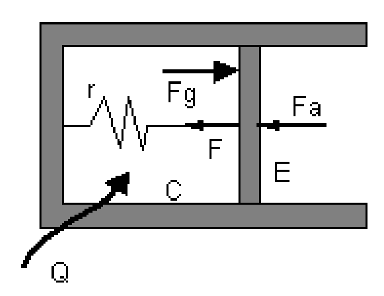
$$B_Q = 596{,}21 \cdot \left(1 - \frac{290}{520} \right) = \boxed{263{,}71\, kJ}$$

11.10.- En el interior de un cilindro C, con su émbolo correspondiente E, de diámetro 15 cm y que se desliza sin rozamientos, siendo todas las paredes adiabáticas, hay un resorte r que actúa sobre el émbolo oponiéndose a su movimiento con una cierta fuerza constante F. C contiene 100 g de N_2 G.P. de c_p= 1,04 kJ/kg K y Pm=28, ocupando inicialmente un volumen de 20 litros a 17 ºC. La presión atmosférica, que actúa sobre la cara exterior de E, es P_a= 1 bar.

Se suministra al N_2 una cierta cantidad de calor reversiblemente (sin salto térmico en ningún momento) de forma que dicho gas evoluciona según un proceso reversible isóbaro hasta alcanzar un estado final en el que la temperatura absoluta es triple de la inicial. Determinar:

1) Fuerza constante F que ejerce r e incremento de la energía almacenada por r en el proceso.
2) ΔU, ΔH y ΔS del gas durante el proceso.
3) Calor intercambiado.
4) Variación del contenido exergético del N_2 y valor del contenido exergético del calor aportado al gas.
5) En el caso de que el calor fuera suministrado desde un deposito térmico a T_D= 1000 K, calcular la destrucción de exergía por irreversibilidad.

Datos: T_a= 290 K.



Solución:

1)
La presión ejercida por el gas, que será constante a lo largo del proceso, es:

$$P_1 = \frac{mRT}{PmV} = \frac{0{,}1kg \cdot 8{,}31\dfrac{kJ}{kmolK} \cdot 290K}{28\dfrac{kg}{kmol} \cdot 20 \cdot 10^{-3} m^3} = 430\frac{kN}{m^2}$$

Equilibrio de fuerzas:

$$F + P_a\frac{\pi D^2}{4} = P_1\frac{\pi D^2}{4} \Rightarrow F = (P_1 - P_a)\frac{\pi D^2}{4} = (430-100)\frac{\pi \cdot 0{,}15^2}{4} = \boxed{5{,}82\,kN}$$

Si la temperatura absoluta final del gas es triple de la inicial, su volumen también lo será, ya que la presión es constante:

$$\Delta E_r = F\Delta x = F\frac{\Delta V}{A} = F\frac{3V_1 - V_1}{A} = 5{,}82\frac{2\cdot 0{,}02}{\pi\cdot 0{,}15^2/4} = \boxed{13{,}19\,kJ}$$

2)

$$\Delta u = c_v(T_2 - T_1) = (c_p - R)(3T_1 - T_1) = \left(1{,}04 - \frac{8{,}3}{28}\right)\cdot 2\cdot 290 = 431{,}3\frac{kJ}{kg}$$

$$\Delta U = m\Delta u = 0{,}1\cdot 431{,}3 = \boxed{43{,}13\,kJ}$$

$$\Delta h = c_p(T_2 - T_1) = \cdots = 603{,}2\frac{kJ}{kg} \rightarrow \Delta H = m\Delta h = \cdots = \boxed{60{,}3\,kJ}$$

$$\Delta s = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_1}{P_1} = \cdots = 1{,}14\frac{kJ}{kgK} \rightarrow \Delta S = m\Delta s = \cdots = \boxed{114\frac{J}{K}}$$

3)

$$Q_{1,2} = \Delta U_1^2 + W_{1,2}; W_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV = P_1\Delta V = 430\frac{kN}{m^3}\cdot 40\cdot 10^{-3}m^3 = 17{,}2kJ$$

$$Q_{1,2} = 43{,}1 + 17{,}2 = \boxed{60{,}3\,kJ}$$

igual, efectivamente, a ΔH, dado que el proceso es isóbaro.

4)

$$\Delta B_1^2 = U_2 - U_1 - T_a(S_2 - S_1) + P_a(V_2 - V_1) = \cdots = \boxed{10{,}04\,kJ}$$

Para calcular el contenido exergético del calor aportado, escribiremos un balance de exergías. La exergía aportada se empleará: a.- en incrementar el contenido exergético del gas; b.- en producir trabajo útil; c.- en incrementar la energía almacenada en el resorte; y, finalmente, d.- en la destrucción de exergía por irreversibilidad:

$$B_{Q_{1,2}} = \Delta B_1^2 + W_{1,2(útil)} + \Delta E_r + I \qquad (1)$$

En este caso, el trabajo útil es nulo (porque el trabajo realizado por el sistema sobre el exterior lo hace exclusivamente contra la atmósfera), e igualmente la exergía destruida es nula, dada la reversibilidad del proceso. De modo que;

$$B_{Q_{1,2}} = \Delta B_1^2 + \Delta E_r = 10{,}04 + 13{,}19 = \boxed{23{,}23\,kJ}$$

5)
Repetiremos el balance exergético expresado en (1) para las nuevas condiciones:

$$B_{Q_{1,2}} = Q_{1,2}\left(1 - \frac{T_a}{T_D}\right) = 60{,}3\left(1 - \frac{T_1}{3T_1}\right) = \ldots = 40{,}2\,kJ$$

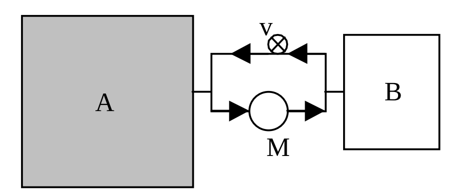
$$40{,}2 = 10{,}04 + 13{,}19 + 0 + I \Rightarrow \boxed{I = 17\,kJ}$$

11.11.- Un depósito A de capacidad 10 m^3 contiene aire (G.P. biatómico) inicialmente a la presión de 1,5 bar y a la temperatura ambiental. Mediante una máquina M, que funcionará reversiblemente, y unas tuberías de conexión cuyo volumen y capacidad calorífica se consideran nulos, se vacía completamente A y se llena otro depósito B inicialmente vacío. Tanto las paredes de A como las de B son diatérmanas, siendo la atmósfera el único sistema con el que hay intercambio de calor. La presión del aire en B, una vez vacío A, es de 6 bar.

1) Aplicando un balance de exergías al proceso, determinar la potencia media de la máquina si esa operación ha de realizarse en un tiempo máximo de z=1 min.

2) Una vez lleno el depósito B y vacío el A, por medio de una válvula by-pass y que desconecta M, ponemos en comunicación A y B, alcanzándose finalmente el equilibrio. Determinar la exergía destruido durante este proceso.

Datos: P_a= 1,1 bar, T_a= 290 K.

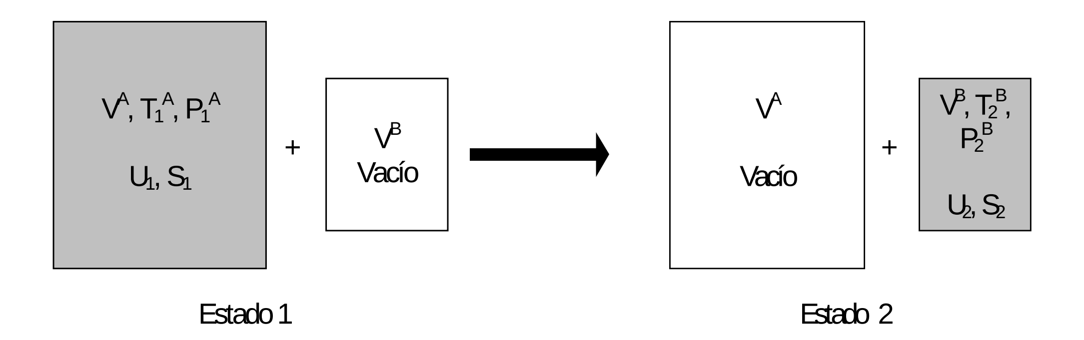


Solución:

1)
Al ser las paredes diatérmanas, la temperatura del aire, tanto en A como en B una vez alcanzado el equilibrio, será T_a:

$$\left.\begin{array}{l} T_1^A = T_a = 290K \\ P_1^A = 1{,}5 bar \\ V^A = 10 m^3 \end{array}\right\} \rightarrow N = \frac{P_1^A V^A}{R T_a} = 622{,}1 mol; \quad \left\{\begin{array}{l} P_2^B = 6 bar \\ T_2^B = T_a = 290K \end{array}\right.$$

Considerando el sistema cerrado [A+B], el esquema del cambio de estado en el primer proceso (reversible) que tiene lugar, sería:



Dada la nulidad del trabajo volumétrico intercambiado por el sistema (V=cte) y de la destrucción de exergía (reversibilidad), el balance de exergía se reduce a la sencilla expresión:

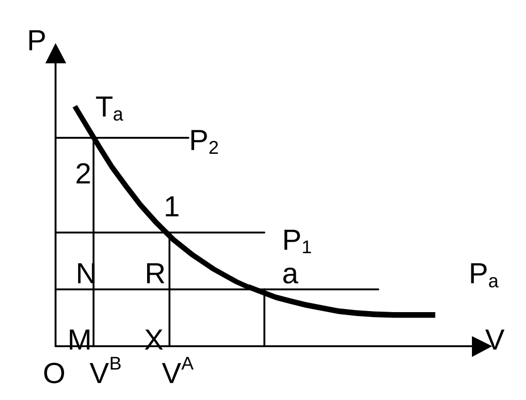
$$\Delta B_1^2 = -W_{1,2} = W_M$$

es decir, el trabajo neto producido por la máquina se emplea íntegramente en incrementar el contenido exergético del sistema considerado.

$$\begin{aligned} W_M &= B_2 - B_1 = \left(B_2^A + B_2^B\right) - \left(B_1^a + B_1^B\right) = \qquad (1) \\ &= \left[P_a V^A + \left(U_2 - U_a - T_a\left(S_2 - S_a\right) + P_a\left(V^B - V_a\right)\right)\right] - \\ &- \left[\left(U_1 - U_a - T_a\left(S_1 - S_a\right) + P_a\left(V^A - V_a\right)\right) + V^B P_a\right] \end{aligned}$$

Ya que $U_1=U_2$ por tratarse de la misma masa de gas a temperatura constante, queda:

$$W_M = T_a\left(S_1 - S_2\right) = NT_a\left(s_1 - s_2\right) = NT_a R \ln\frac{P_2^B}{P_1^A} = \boxed{V^A P_1^A \ln\frac{P_2^B}{P_1^A}}$$



Naturalmente, se comprueba que el trabajo aportado al sistema en la transformación isoterma reversible, calculado como su incremento exergético, da como resultado la expresión del trabajo volumétrico en una transformación isoterma reversible del gas perfecto. Si se hace una representación gráfica en (P,V) de las referidas exergías y trabajo volumétrico, se observa la identidad indicada.
Efectivamente, las exergías que aparecen (1) vendrán representadas por las áreas:

$$B_2^A = S_{QRXO}; B_2^B = S_{21aN}; B_1^A = S_{1aR}; B_1^B = S_{QNMO}$$

siendo sencillísimo comprobar que la expresión (1) se traduce en que la suma algebraica de las áreas indicadas coincide con el área de la superficie sombreada, tal como se ha obtenido analíticamente.

Aplicación numérica:

$$W_C = 10m^3 \cdot 1{,}5 \cdot 10^2 \frac{kN}{m^2} \ln\frac{6}{1{,}5} = 2079{,}44kJ \Rightarrow \dot{W}_C = \frac{W_C}{z} = \cdots = \boxed{34{,}66\, kW}$$

2)
Se ponen en comunicación A y B a través de v. Si B_3 es la exergía final del sistema en el estado de equilibrio alcanzado, $B_2 - B_3$, que es la disminución de la exergía física almacenada en el sistema, será igualmente la exergía destruida por irreversibilidad en el proceso 2-3. En resumen:

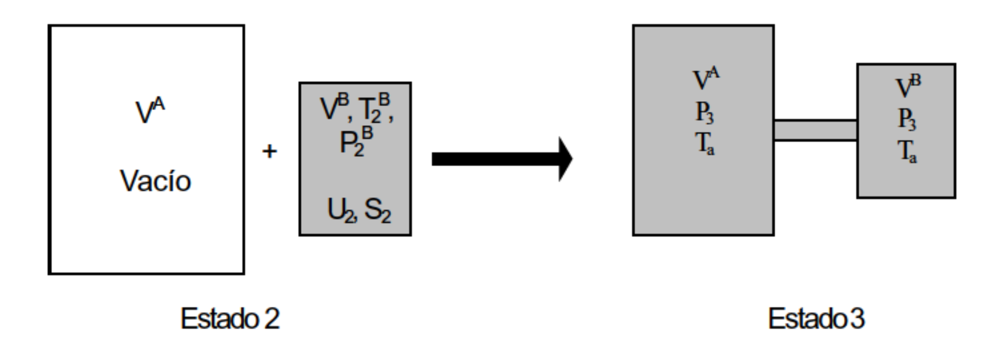
$$\nabla B_{2,3} = I = B_2 - B_3 = P_a V^A + \left[U_2 - U_a - T_a(S_2 - S_a) + P_a\left(V^B - V_a\right)\right] -$$
$$- \left[U_3 - U_a - T_a(S_3 - S_a) + P_a\left(V^A + V^B - V_a\right)\right] = T_a(S_3 - S_2) =$$

$$= NRT_a \ln\frac{P_2^B}{P_3} = V^A P_1^A \ln\frac{V^A + V^B}{V^B} = \boxed{V^A P_1^A \ln\left(1 + \frac{P_2^B}{P_1^A}\right)}$$

Aplicación numérica:

$$I = 10 \cdot 1{,}5 \cdot 10^2 \cdot \ln 5 = \boxed{2414{,}157\, kJ}$$

El esquema de cambio de estado que ha tenido lugar en este segundo proceso (irreversible) sería:



11.12.- Un calorímetro de paredes rígidas e indilatables contiene un líquido incompresible. La capacidad calorífica del conjunto es constante.
Mediante una resistencia eléctrica sumergida en el calorímetro y conectada a una batería, se eleva la temperatura desde T_1 hasta T_2 .Se supone que debido a un aislamiento térmico defectuoso, se disipa al ambiente cierta cantidad de calor Q.
Obtener la relación entre los rendimientos de esta operación de calentamiento, desde el punto de vista del Primer Principio (rendimiento energético o convencional) y del Segundo Principio (rendimiento exergético).

Solución:

Considerando como sistema el conjunto calorímetro + líquido, existe un intercambio eléctrico W_c (negativo) y un calor cedido Q_a (negativo). Según ello:
Balance de energía:

$$Q_a = W_e + \Delta U_1^2 \Rightarrow \Delta U_1^2 = Q_a - W_e = |W_e| - |Q_a| = C(T_2 - T_1)$$

$$\eta = \eta_{energ} = \frac{\Delta \text{ energía almacenada}}{\text{energía empleada}} = \frac{\Delta U_1^2}{|W_e|}$$

Balance de exergía:

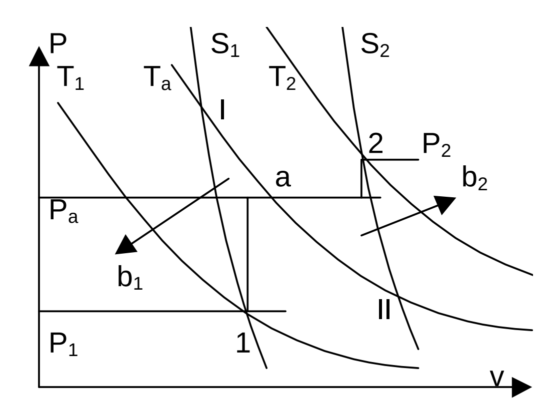
$$|W_e| = \Delta B_1^2 + B_{Q_a} + I$$

$$\varphi = \eta_{exerg} = \frac{\Delta \text{ exergía almacenada}}{\text{exergía empleada}} = \frac{\Delta B_1^2}{|W_e|}$$

La relación entre ambos rendimientos será:

$$\frac{\varphi}{\eta} = \frac{\Delta B_1^2}{\Delta U_1^2} = \frac{\Delta U_1^2 - T_a \Delta S_1^2 + P_a(V_1 - V_a)}{\Delta U_1^2} = \frac{\Delta U_1^2 - T_a \Delta S_1^2}{\Delta U_1^2} = 1 - \frac{T_a C \ln \frac{T_2}{T_1}}{C(T_2 - T_1)} = \boxed{1 - T_a \frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{T_2 - T_1}}$$

11.13.- Un sistema cerrado consistente en N moles de gas perfecto, inicialmente en el estado 1 (P_1, T_1), experimenta un proceso reversible, intercambiando calor únicamente con la atmósfera, hasta alcanzar el estado final 2 (P_2 , T_2). Siendo T_a y P_a la temperatura y la presión atmosféricas, y γ el exponente adiabático del gas, determinar el trabajo y el calor intercambiados por el gas durante el proceso, y comprobar que el trabajo útil coincide con la variación de su exergía. Siendo $P_1 < P_a < P_2$ y $T_1 < T_a < T_2$, dibujar el proceso en un diagrama (P,v) y representar la exergía física específica del gas en los estados 1y 2.



Solución:

El único camino reversible que puede llevar el sistema de 1 a 2 intercambiando calor únicamente con la atmósfera, es el indicado en la figura: 1-I-a-II-2, formado por dos isoentrópicas y una isoterma (la atmosférica).

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + W_{1,2} = U_2 - U_1 + W_{1,I} + W_{I,II} + W_{II,2}$$

$$W_{1,I} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = U_1 - U_I = N\frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_a)$$

$$W_{II,2} = \int_{V_{II}}^{V_2} PdV = U_{II} - U_2 = N\frac{R}{\gamma - 1}(T_a - T_2)$$

$$W_{I,II} = \int_{V_I}^{V_{II}} PdV = \int_{V_I}^{V_{II}} NRT\frac{dV}{V} = NRT_a \ln\frac{V_{II}}{V_I} = NRT_a \ln\frac{P_I}{P_{II}} =$$

$$= NRT_a \ln\frac{P_1\left(T_1/T_a\right)^{\gamma/(1-\gamma)}}{P_2\left(T_2/T_a\right)^{\gamma/(1-\gamma)}} = NRT_a\left(\ln\frac{P_1}{P_2} + \frac{\gamma}{1-\gamma}\ln\frac{T_1}{T_2}\right)$$

De modo que el trabajo y el calor totales intercambiados en el proceso 1-2 son:

$$\boxed{W_{1,2} = \frac{NR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) + NRT_a\left(\ln\frac{P_1}{P_2} + \frac{\gamma}{1-\gamma}\ln\frac{T_1}{T_2}\right)}$$

$$Q_{1,2} = Q_{I,II} = W_{I,II} = NRT_a \left(\ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{\gamma}{1-\gamma} \ln \frac{T_1}{T_2} \right)$$

y el trabajo útil:

$$W_{1,2(útil)} = W_{1,2} - P_a (V_2 - V_1)$$

La variación de exergía es:

$$B_1 - B_2 = U_1 - U_2 - T_a (S_1 - S_2) + P_a (V_1 - V_2)$$

$$U_1 - U_2 = N \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2); \quad T_a (S_1 - S_2) = -N \frac{\gamma R}{\gamma - 1} T_a \ln \frac{T_1}{T_2} - NRT_a \ln \frac{P_1}{P_2} = -Q_{1,2}$$

Sustituyendo los valores obtenidos, comprobamos que, efectivamente:

$$\boxed{B_1 - B_2 = W_{1,2(útil)}} \quad c.q.d.$$

11.14.- Contestar las siguientes cuestiones:

1) Determinar el mínimo trabajo necesario para enfriar el aire seco de una habitación herméticamente cerrada y de V= 35 m^3 desde las condiciones ambientales P_a = 1 bar y T_a=20 ºC hasta –10 ºC. Comparar este resultado con el trabajo mínimo que se requerirá para calentar dicho aire hasta 50ºC. (Considérese que el aire es un gas perfecto de c_p =7 R/2).

2) Representar la exergía específica, por unidad de calor, de la energía calorífica en función de la temperatura, y comentar el significado termodinámico de la forma de esa función, comparando la región de temperaturas T> T_a con la de temperaturas T< T_a . De acuerdo con esa comparación, ¿ qué sentido tiene la frase " el frío tiene más valor que el calor" ?.

Solución:

1)

El trabajo mínimo a aportar (naturalmente que debe hacerse por vía reversible) es el aumento del contenido exergético del aire, que, ya que ΔV=0, vale:

$$\Delta B = \Delta U - T_a \Delta S$$

$$\Delta U = Nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad N = \frac{PN}{RT} = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 35}{8{,}31 \cdot 293} = 1456{,}1 mol$$

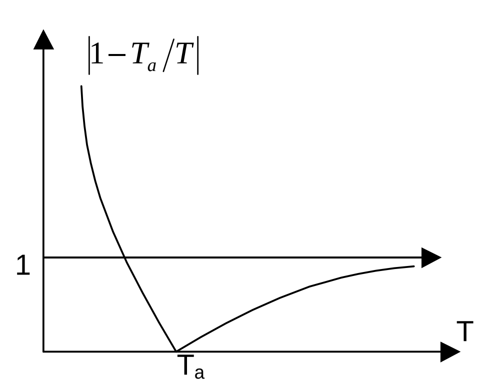
De modo que el trabajo mínimo para enfriar el aire a –10 º C será:

$$W_{min} = \Delta B = 1456{,}1 \cdot \frac{5}{2} R \cdot \left(-30 - 293 \cdot \ln \frac{263}{293} \right) = \boxed{49{,}89\, kJ}$$

El trabajo mínimo para calentar a 50 ºC sería:

$$W'_{min} = \Delta B' = 1456{,}1 \cdot \frac{5}{2} R \cdot \left(30 - 293 \cdot \ln \frac{323}{293} \right) = \boxed{43{,}53\, kJ} < W_{min}$$

2)
La exergía de una unidad de calor a T, siendo T_a la temperatura atmosférica es 1-T_a /T; de modo que , según se ve en la figura, para T>T_a , la exergía del calor es siempre de valor inferior a la energía calorífica. Por el contrario, para T<T_a , y concretamente para T<T_a /2, la exergía tiene un valor absoluto mayor que la energía.



11.15.- En el interior de un cilindro-émbolo de paredes adiabáticas hay 5 moles de N_2 y 2 moles de Ar a 2 atm y 17 ºC. Mediante un proceso irreversible se comprime dicha mezcla hasta 5,5 atm, siendo la temperatura final de 142 ºC.

Considerando en N_2 y el Ar como gases perfectos de c_p =7 R/2 y c_v =5 R/2, respectivamente:

1) Calcular la exergía inicial del gas.
2) Trabajo útil y destrucción de exergía por irreversibilidad en la compresión.
3) Cuál será el mínimo trabajo útil necesario para comprimir el gas hasta esa presión de 5,5 atm.

Datos: T_a =290 K, P_a =1,1 atm.

Solución:

1)

$$b_1 = u_1 - u_a - T_a(s_1 - s_a) + P_a(v_1 - v_a)$$

$$u_1 - u_a = c_v(T_1 - T_a) = \Sigma\left(x_i c_{v_i}\right)\cdot(T_1 - T_a) = 0$$

$$s_1 - s_a = \int_{T_a}^{T_1} \Sigma\left(x_i c_{p_i}\right)\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_1}{P_a} = \cdots = -4{,}969\,\frac{J}{molK}, \text{ ya que } T_1 = T_a$$

$$P_a(v_1 - v_a) = P_a\frac{RT_1}{P_1} - RT_a = R\left(T_1\frac{P_a}{P_1} - T_a\right) = \cdots = -1084{,}45\,\frac{J}{mol}$$

$$b_1 = 356{,}2\,\frac{J}{mol} \rightarrow B_1 = Nb_1 = \boxed{2493{,}8\,J}$$

2)
Balance de exergías:

$$B_1 = B_2 + W_{útil} + I$$

siendo

$$I = T_a\Delta S_{univ} = T_a(S_2 - S_1)$$

pues el proceso es adiabático y, al no intercambiarse calor con la atmósfera, $\Delta S_{univ} = S_2 - S_1$.

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma\left(x_i c_{p_i}\right)\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1} = \cdots = 1{,}166\,\frac{J}{molK}$$

$$\rightarrow S_2 - S_1 = N(s_2 - s_1) = \cdots = 8{,}166\,\frac{J}{K} \rightarrow I = T_a(S_2 - S_1) = 2368{,}3J$$

$$\left|W_{útil}\right| = U_2 - U_1 - T_a(S_2 - S_1) + P_a(V_2 - V_1) + T_a(S_2 - S_1) = U_2 - U_1 + P_a(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = 7\cdot\left(\frac{5}{7}\cdot\frac{5}{2}R + \frac{2}{7}\cdot\frac{3}{2}R\right)\cdot(415 - 290)\cdot 10^{-3} = 16{,}1kJ;\ P_a(V_2 - V_1) = \cdots = -4{,}45kJ$$

Sustituyendo:

$$\left|W_{út}\right| = \boxed{11{,}65\,kJ}$$

3)
El trabajo útil será mínimo cuando la compresión adiabática se realice de modo reversible, es decir, isoentrópicamente. En tal caso, la temperatura final será:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \cdots = 396{,}9K$$

$$Q_{1,2} = 0 = \Delta U + W \Rightarrow -W = \Delta U ; -W_{út} = \Delta U + P_a \Delta V$$

$$\Delta U = Nc_v (T_2 - T_1) = \cdots = 13775{,}2J ; P_a \Delta V = NR\left(T_2 \frac{P_a}{P_2} - T_1 \frac{P_a}{P_1} \right) = -4659{,}8J$$

luego

$$W_{út} = -(\Delta U + P_a \Delta V) = -9115{,}3J \Rightarrow \boxed{|W_{út}| = 9{,}115\, kJ}$$

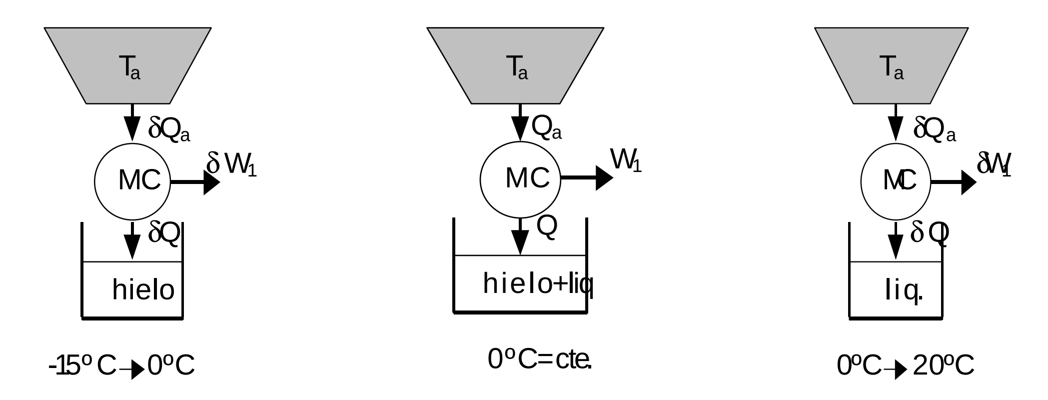
Evidentemente este trabajo, menor que el necesario en el caso anterior , coincidirá con el incremento de la exergía física experimentado por el gas en esta transformación reversible.

11.16.- La exergía de 25 kg de hielo a –15 ºC y presión ambiental de 1 atm es de 765,6 kJ, siendo la temperatura ambiental de 20 ºC. Comprobar que este valor es precisamente el máximo trabajo que podría obtenerse con ese bloque de hielo, utilizando la atmósfera como depósito caliente de calor.
Datos: Se considerarán incompresibles el hielo y el agua líquida. Cambio de volumen en la fusión, nulo.
c_h = 2,07 kJ/kg; C_f =333 kJ/kg; c_1 = 4,18 kJ/kg K.

Solución:

Para obtener ese trabajo máximo sería necesario disponer de una máquina ideal de Carnot (CM). El foco frío de MC sería el hielo; y el foco caliente la atmósfera. Puesto que la temperatura del foco frío aumenta progresivamente (hasta llegar al punto de fusión del hielo), sería necesaria una MC ideal que funcionara según una serie de infinitos ciclos infinitesimales, hasta que finalmente el hielo alcanzara su punto de fusión. A continuación en tanto durase la fusión del hielo, las temperaturas de los focos caliente y frío serían fijas, y MC funcionaría según un ciclo de Carnot entre 0 ºC y la temperatura ambiental. Finalmente cuando el agua líquida pasase de 0 ºC hasta la temperatura ambiental , MC debería funcionar de nuevo según una serie de infinitos ciclos infinitesimales .

Consideremos separadamente las tres fases indicadas : 1) calentamiento del hielo hasta 0 ºC. 2) fusión del hielo; y 3) calentamiento del agua líquida hasta T_a.



1)

$$\delta W_1 = \delta Q_a + \delta Q_a + \delta Q : \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q_a}{T_a} = 0 \Rightarrow \delta W_1 = \delta Q\left(1 - \frac{T_a}{T}\right)$$

Obsérvese que el trabajo producido en este intercambio infinitesimal de calor es precisamente el contenido exergético (en valor absoluto) del calor intercambiado por el hielo.

$$\delta Q = dU + P_a dV = dU = m_h c_h dT; dW = m_h c_h \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) dT$$

$$\rightarrow W_1 = \int_{273}^{258} m_h c_h \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) dT = 25 \cdot 2{,}07 \cdot \left((258 - 273) - 293 \cdot \ln \frac{258}{273}\right) = 80{,}8 kJ$$

2)

$$W_2 = Q + Q_a ; \frac{Q}{T} + \frac{Q_a}{T_a} = 0 \Rightarrow W_2 = Q\left(1 - \frac{T_a}{T}\right)$$

$$|Q| = \Delta U + P_a \Delta V = \Delta U = m_h C_f = 8325 kJ$$

$$W_2 = \left| 8325\left(1 - \frac{293}{273}\right)\right| = 609{,}9 kJ$$

De nuevo se constata la igualdad entre el trabajo obtenido y la exergía que sale del hielo .

3)

$$\delta W_3 = -\delta Q\left(1 - \frac{T_a}{T}\right) = -m_1 c_1 \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) dT$$

$$W_3 = -\int_{273}^{293} m_1 c_1 \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) dT = 15 \cdot 4{,}18 \cdot \left(273 - 293 - 293 \cdot \ln\frac{273}{293}\right) = 74{,}9 kJ$$

De modo que el trabajo máximo total que puede obtenerse , que coincide con el contenido exergético de la barra de hielo, erá :

$$W = W_1 - W_2 + W_3 = \boxed{765{,}6\ kJ}$$

Nota: En la práctica el cálculo de la exergía de la barra de hielo , y por tanto del trabajo máximo obtenible, se haría así:

$$B_1 = W = m_h b_1$$

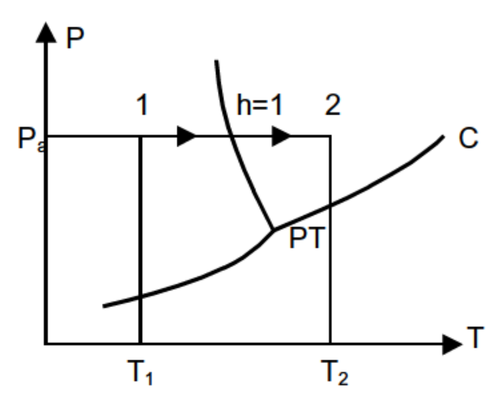
$$b_1 = \left| u - T_a s + P_a v \right|_a^1 = \left| u - T_a s \right|_a^1 = (b_1 - b_h) + (b_h + b_{liq}) + b_{liq} =$$

$$= (u_1 - u_h) + (u_h - u_{liq}) + (u_{liq} - u_a) - T_a\left[(s_1 - s_h) + (s_h - s_{liq}) + (s_{liq} - s_a)\right] =$$

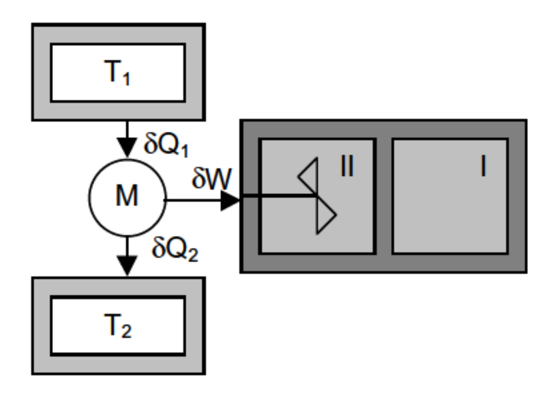
$$= 2{,}07 \cdot (-15) + (-333) + 4{,}19 \cdot (-20) - 293 \cdot \left(2{,}07 \cdot \ln\frac{258}{273} - \frac{333}{273} + 4{,}19 \cdot \ln\frac{273}{293}\right) =$$

$$= 30{,}624 \frac{kJ}{kg}$$

$$B_1 = 25 \cdot 30{,}624 = \boxed{765{,}6\ kJ}$$



11.17.- Una máquina térmica funciona reversiblemente entre dos focos térmicos de volúmenes constantes y capacidades caloríficas iguales de C= 0,2 kJ/ K, siendo sus temperaturas iniciales T_1 = 1000 K y T_2 = 200 K.
El trabajo producido por dicha máquina se utiliza para mover una rueda de paletas colocad en el interior de la cámara II (ver figura), separada de la cámara I por el émbolo E, que puede desplazarse sin rozamiento. Todas las paredes y E son adiabáticas.
Ambas cámaras están llenas de un mismo gas, que puede considerarse perfecto monoatómico, inicialmente con el mismo volumen V= 200 litros, y en el mismo estado del gas, que coincide con las condiciones ambientales T_a = 300 K y P_a = 1 bar.
Por el rozamiento con la rueda de álabes móviles, E se desplaza lentamente. Una vez finalizado el proceso se pide:
1) Trabajo cedido por la máquina térmica.
2) Presión, volumen y temperatura en ambas cámaras.
3) Variación de entropía en el universo y destrucción de exergía, indicando dónde se produce y por qué.
4) ¿ Qué trabajo máximo podría recuperarse con una máquina térmica reversible funcionando entre la atmósfera y la cámara II ?. Representar el valor de este trabajo máximo recuperable (P,V).



Solución:

1)
El proceso finalizará cuando se igualen las temperaturas de ambos focos, momento en que M dejará de funcionar. Por ser M reversible, debido a su funcionamiento:

$$\Delta S_{univ} = 0 = \int_{T_1}^{T_f} C\frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} C\frac{dT}{T} \Rightarrow T_f = (T_1 T_2)^{1/2} = 447 K$$

$$W = Q_1 - Q_2 = C\left[(T_1 - T_f) + (T_2 - T_f)\right] = C(T_1 - T_2 - 2T_f) = \cdots = \boxed{61{,}2\ kJ}$$

2)
W se emplea en incrementar la energía interna de ambas cámaras. U para un gas perfecto =PV/(γ-1). De modo que si la presión final (en ambas cámaras) es P_f:

$$61{,}2 \cdot 10^3 = \frac{(P_f - 10^5)\cdot 0{,}4}{\frac{5}{3} - 1} \Rightarrow P_f = \boxed{2{,}02\ bar}$$

Ya que, para un G.P. monoatómico,

$$c_p = \frac{5}{2}R, c_v = \frac{3}{2}R \rightarrow \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$$

En I se cumple :

$$PV^{\gamma} = cte = 1 \cdot 200^{5/3} = 2{,}02 \cdot V_{I,f}^{5/3} \Rightarrow \boxed{V_{I,f} = 131{,}17\, l} \Rightarrow \boxed{V_{II,f} = 268{,}83\, l}$$

$$\frac{PV}{T} = cte \Rightarrow \begin{cases} I : \dfrac{1 \cdot 200}{300} = \dfrac{2{,}02 \cdot 131{,}17}{T_{I,f}} \Rightarrow & T_{I,f} = 397{,}45\, K \\ II : \dfrac{1 \cdot 200}{300} = \dfrac{2{,}02 \cdot 268{,}83}{T_{II,f}} \Rightarrow & T_{II,f} = 814{,}56\, K \end{cases}$$

3)
En el proceso total (parcialmente reversible):

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \Delta S_{II} + \Delta S_I = \Delta S_{II}$$

ya que la suma de los dos primeros sumandos del segundo miembro es cero por la reversibilidad de M, e igualmente ΔS_I es igual a cero por la reversibilidad del proceso isoentrópico en I.

$$\Delta S_{II} = N_{II}\left(c_p \ln \frac{T_{II,f}}{T_{II,i}} - R \ln \frac{P_{II,f}}{P_{II,i}}\right) = \cdots = \boxed{119{,}66 \frac{J}{K}}$$

Destrucción de exergía:

$$I = T_a \Delta S_{univ} = \boxed{39{,}5\, kJ}$$

que se produce debido a la irreversibilidad del proceso que tiene lugar en II por el frotamiento de las paletas con el gas , donde se produce una degradación de la energía mecánica en calor.

4)
El trabajo máximo recuperable será el trabajo aplicado menos la exergía destruida:

$$W - I = 61{,}2 - 35{,}9 = \boxed{25{,}3\, kJ}$$

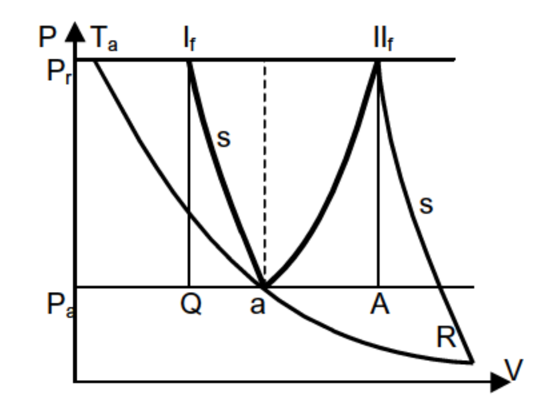
valor que corresponderá al contenido en exergía que queda almacenada en las dos cámaras I y II, cuya representación en (P,V) será la superficie del área sombreada en la figura.

$$B_{I,f} = S_{I_f aQ} = S_{II_f Aa}$$

$$B_{II,f} = S_{II_f RaA}$$

de modo que:

$$\boxed{B_{I,f} + B_{II,f} = S_{II_f Ra}}$$


P
Tₐ
I_f
II_f
P_r
s
s
P_a
Q
a
A
R
V

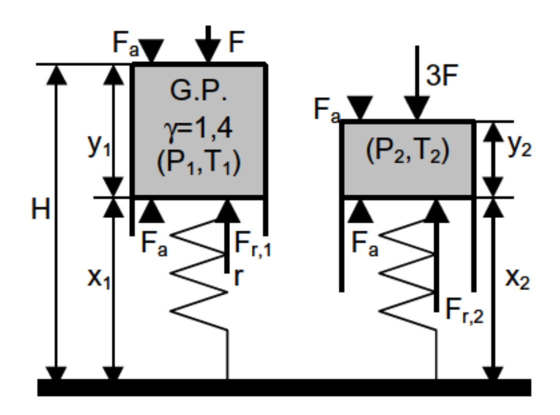
11.18.-La figura representa el esquema de un amortiguador neumo-elástico, que soporta una plataforma de carga, constituido básicamente por un conjunto cilindro-émbolo que alberga aire (G.P. biatómico) y un resorte elástico r (f= -k Δx), cuya longitud natural es H= 1m. La sección recta del cilindro-émbolo es A= 100 cm^2.
Inicialmente (estado 1) el amortiguador soporta el peso propio de la plataforma F= 10 kN, siendo la longitud del resorte x_1 = 80 cm y la temperatura del aire T_1 = T_a = 300 K.
Se empieza a cargar la plataforma (lentamente, de forma que se puede considerar un proceso cuasiestático y sin rozamientos mecánicos) hasta que la carga soportados llega a ser 3F= 30 kN. Suponiendo adiabáticas todas las paredes durante esta proceso, calcular:

1) Cuánto bajan el émbolo y el cilindro en la operación de carga, y cuál es la temperatura del aire al final de ella.
2) Mediante un balance de exergía, el trabajo desarrollado por la carga (variable) en el citado proceso.

Transcurrido un largo tiempo, la temperatura del aire vuelve a ser la atmosférica. Calcular:

3) Cuánto descienden el émbolo y el cilindro en este proceso de igualación de temperaturas.
4) Energía calorífica intercambiada por la atmósfera y exergía destruida en el conjunto de ambos procesos.

Nota: Los pesos del conjunto cilindro-émbolo, del aire que encierra y del resorte se consideran despreciables.



Solución:

1)
Equilibrio de fuerzas en el estado 1:

$$F + P_a A = P_1 A = P_a A + F_{r,1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F_{r,1} = F = k(H - x_1) \Rightarrow k = \frac{F}{H - x_1} = \frac{10000}{1 - 0{,}8} = 50000 \frac{N}{m}$$

Equilibrio de fuerzas en el estado 2:

$$F_{r,2} = 30000 = 50000 \cdot (1 - x_2) \Rightarrow x_2 = 0{,}4m$$

Luego el émbolo desciende

$$\boxed{x_1 - x_2 = 0{,}4\, m}$$

$$P_1 = P_a + \frac{F}{A} \Rightarrow P_1 = 11bar; \qquad P_2 = P_a + \frac{3F}{A} \Rightarrow P_2 = 31bar$$

Como el proceso del aire en el cilindro-émbolo es adiabático reversible:

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \Rightarrow P_1y_1^\gamma = P_2y_2^\gamma \Rightarrow y_2 = y_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0{,}0954cm$$

de modo que el descenso del cilindro será:

$$H - (x_2 + y_2) = 100 - (40 - 9{,}54) = \boxed{50{,}548\,cm}$$

Igualmente,

$$T_2 = T_1\left(\frac{y_1}{y_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = 403{,}351K = \boxed{130{,}35\,^{o}C}$$

2)
Balance de exergía: el trabajo comunicado al sistema por el desplazamiento de la carga será igual a la suma del incremento exergético del das más el incremento de la energía elástica del resorte:

$$|W_F| = \Delta B_g + \Delta E_r; \Delta B_g = \left|U - T_aS + P_aV\right|_1^2 = U_2 - U_1 - T_a(S_2 - S_1) + P_a(V_2 - V_1)$$

$$\left.\begin{array}{l} U_2 - U_1 = \dfrac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} = \cdots = 1894{,}78J \\ S_2 - S_1 = 0 \\ P_a(V_2 - V_1) = \cdots = -104{,}58J \\ \Delta E_r = \dfrac{1}{2}k\left[(H - x_2)^2 - (H - x_1)^2\right] = \cdots = 8000J \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{|W_F| = 9790{,}2\,J}$$

3)
El descenso del émbolo es nulo, ya que se siguen conservando las fuerzas que actúan sobre él. Por tanto, $F_{r,2}$=$F_{r,1}$, y su longitud no varía en el proceso de relajación térmica.
El gas contenido en el cilindro experimenta un proceso isóbaro, de modo que:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_a} \Rightarrow \frac{y_2}{T_2} = \frac{y_3}{T_a} \Rightarrow y_3 = 7{,}1cm$$

de modo que el cilindro descenderá

$$\boxed{y_2 - y_3 = 2{,}44cm}$$

$$W_{2,3} = -P_2(V_2 - V_3) = -P_2A(y_2 - y_3) = \cdots = -757{,}91J; \Delta U_{2,3} = -\Delta U_{1,2} = -1894{,}78J$$

$$\Rightarrow \mathrm{Q}_{2,3} = W_{2,3} + \Delta U_2^3 = \cdots = \boxed{-2652{,}7\,J}$$

dado que

$$11 \cdot 10^5 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}01 = N \cdot 8{,}31 \cdot 300 \Rightarrow N = 0{,}8825$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta S_{at} &= \frac{|Q|}{T_a} = \cdots = 8{,}8423\,\frac{J}{K} \\ \Delta S_g &= Nc_p \ln\frac{T_1}{T_2} = \cdots = -7{,}644\,\frac{J}{K} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta S_{univ} = 1{,}2\,\frac{J}{K} \Rightarrow I = T_a \Delta S_{univ} = \boxed{360\ J}$$

que es la destrucción de exergía originada por la transferencia de calor, con salto térmico finito, entre el gas y la atmósfera.

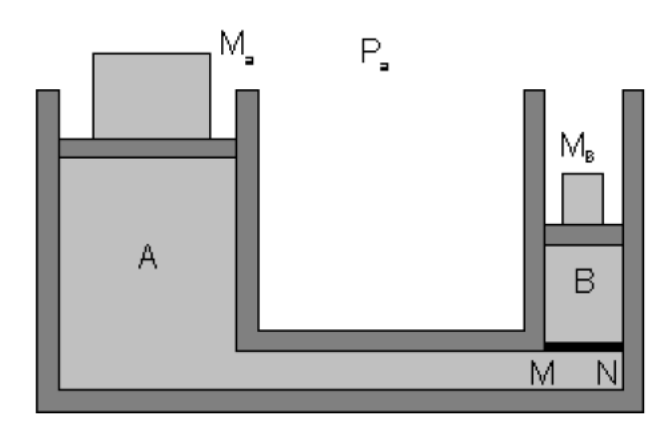
11.19.- A y B son dos conjuntos cilindro-émbolo de paredes rígidas, de capacidad calorífica nula y adiabáticas, excepto la pared común MN que es perfectamente diatérmana.

A contiene inicialmente m_A = 1 kg de agua en estado de vapor saturado seco a 160 ºC, y B contiene m_B = 1 kg de amoníaco en estado de líquido saturado a 23,7 ºC. Los émbolos, sin peso, pueden desplazarse sin rozamiento. Las masas M_A y M_B son tales que mantienen las presiones necesarias para el equilibrio.

Se inicia el proceso y, al cabo de cierto tiempo, se vaporiza íntegramente el NH_3. Justamente en el instante en que termina la vaporización, se pide:

1) Título de vapor en A y exergía destruida por irreversibilidad hasta ese momento. ¿ Cuál es la causa de esa destrucción de exergía?.
2) Representar en (P, v) las variaciones de contenido exergético en el H_2O y en el NH_3 .
3) Incremento total de la energía potencial de M_A y M_B , en kJ.
4) Si mediante un proceso ideal reversible retomáramos el sistema a su estado inicial, ¿qué trabajo emplearíamos en ello?.
5) Después de terminar la vaporización del NH_3 , el proceso continúa hasta llegar al equilibrio final. Se pide calcular el trabajo total intercambiado con la atmósfera a lo largo de todo el proceso.
6) Representar esquemáticamente en (T,s), (h,s) y (P,h) los procesos globales del H_2O y del NH_3 , con indicación de calores intercambiados, incremento de entropía del universo y exergía destruida por irreversibilidad.

Datos: P_a = 1 bar, T_a = 27 ºC.



Solución:

De las tablas correspondientes se obtienen los valores (m^3,kg,kJ,K):

COMP.	Ps (bar)	T ºC	v’	v’’	h’	h’’	r	s’	s’’
H_2O	6,18	160	0,0011021	0,3068	675,6	2758	2082	1,9427	6,7508
NH_3	9,653	23,7	0,01654	0,1331	292,182	1461,33	1169,15	1.1027	5,0444

Igualmente de la tabla del vapor NH_3 recalentado, se obtiene:

$$\left.\begin{matrix} 9{,}653bar \\ 160^{o}C \end{matrix}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{matrix} v = 0{,}214\dfrac{m^3}{kg} \\ h = 1814{,}2\dfrac{kJ}{kg} \end{matrix}\right.$$

1)

Dado que ambas transformaciones, en el H_2O y en el NH_3, son isóbaras, los calores intercambiados serán las respectivas variaciones de sus entalpías, de modo que:

$$\Delta h^B = 1169{,}15 = m^A_{líq} \cdot 2082 \Rightarrow m^A_{líq} = 0{,}56155kg \Rightarrow m^A_{vap} = 0{,}43845kg$$

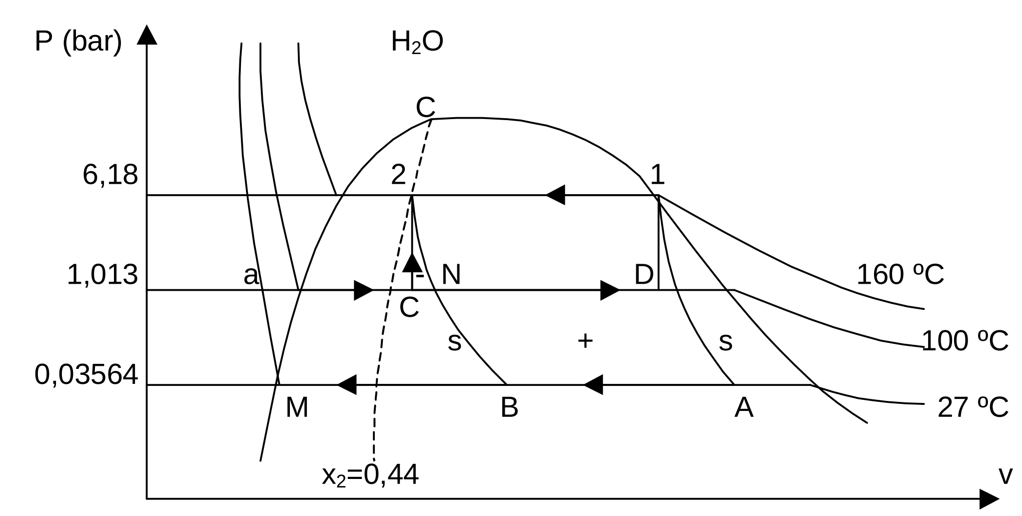
por lo tanto

$$x_2^A = \frac{m^A_{vap}}{m^A} = \boxed{0{,}43845}$$

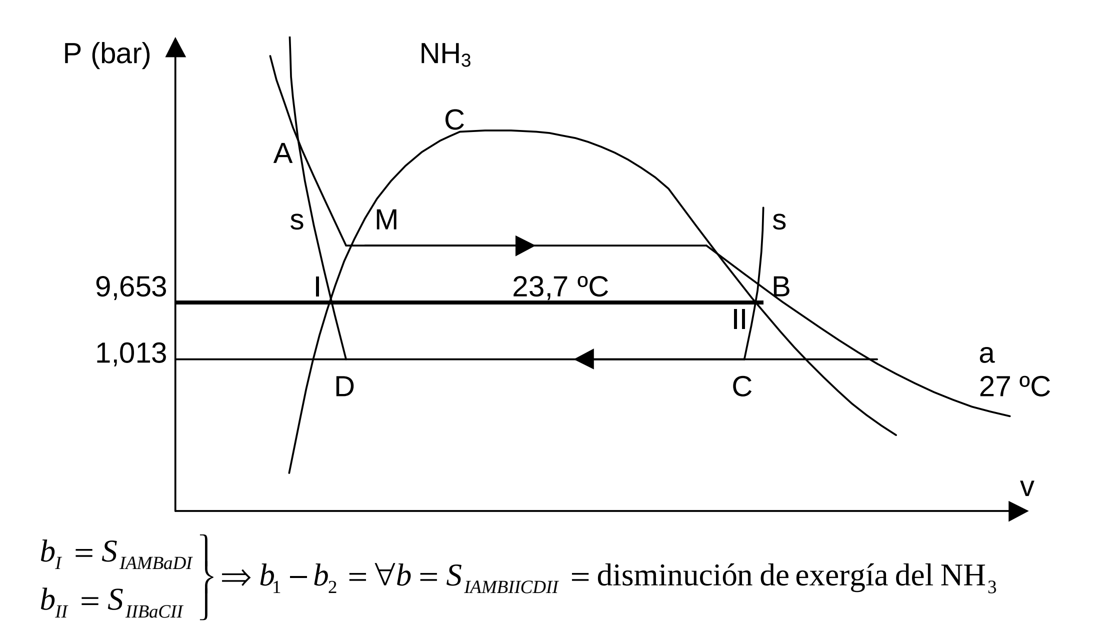
$$I = T_A \Delta S_{univ} = T_A\left(\Delta S_{NH_3} + \Delta S_{H_2O}\right) = 300\left(\frac{1169{,}15}{296{,}7} - \frac{1169{,}15}{433}\right) = 300 \cdot 1{,}2404 = 372{,}12kJ$$

La causa de esta destrucción de exergía es la irreversibilidad térmica por el paso de calor de un sistema a otro con diferencia finita de temperaturas.

2)



$$\left.\begin{matrix} b_1 = S_{1AMaD1} \\ b_2 = S_{2BMaC2} \end{matrix}\right\} \Rightarrow b_1 - b_2 = \forall b = S_{1ABND1} - S_{2NC} = \text{disminución de exergía del } H_2O$$



$$\left.\begin{array}{l} b_I = S_{IAMBaDI} \\ b_{II} = S_{IIBaCII} \end{array}\right\} \Rightarrow b_1 - b_2 = \forall b = S_{IAMBIICDII} = \text{disminución de exergía del } NH_3$$

Adviértase que ambos sistemas, H_2O y NH_3 , experimentan una disminución de su contenido exergético : el NH_3 “recibe” calor y “pierde” exergía.
La suma de los dos valores absolutos de ambas disminuciones de exergía será igual a la suma del incremento de energía potencial de los cuerpos M_A y M_B y la exergía destruida por irreversibilidad. En resumen, la expresión del balance de exergía en el proceso total que ha tenido lugar para ambos fluidos será:

$$(b_1 - b_2) + (b_I - b_{II}) = \Delta E_P + I$$

o bien sencillamente:

$$\mathrm{B_i} - B_f = \Delta E_P + I$$

3)

$$\Delta \mathrm{E_P} = \Delta \mathrm{E_P^A} + \Delta \mathrm{E_P^B} = (P^A - P_a)\Delta V^A + (P^B - P_a)\Delta V^B =$$

$$= -518 \cdot 0{,}56155 \cdot (0{,}3068 - 0{,}0011021) + 865{,}304 \cdot (0{,}1331 - 0.001654) = \boxed{24{,}818\, kJ}$$

4)
Para recuperar el estado inicial habrá que recuperar, naturalmente, la disminución de exergía que ha habido en el anterior proceso, B_i-B_f, de modo que habrá que aportar un trabajo total igual al valor de dicha disminución:

$$|W| = B_i - B_f = \Delta E_P + I = 24{,}818 + 372{,}12 = 396{,}94 kJ$$

Parte de este trabajo sería aportado al sistema por la disminución de la energía potencial que se produciría en el retorno al estado inicial, de modo que:

$$\boxed{|W_{neto}| = 372{,}12 kJ}$$

Obsérvese que el trabajo aportado es justamente el valor del la destrucción de exergía que tuvo lugar en el proceso.

5)
Suponiendo que el H_2O en A permanece en estado de saturación(x_f^A < 1),en B quedará vapor de NH_3 recalentado a 9,653 bar y 160 ºC. Por tanto, haciendo un balance de energía:

$$m_{liq}^{A} r_{160ºC} = h_{160ºC}^{B} - h'^{B}_{23'7ºC} \rightarrow m_{liq}^{A} \cdot 2082 = 1814{,}12 - 192{,}182 \Rightarrow m_{liq}^{A} = 0{,}731 kg$$

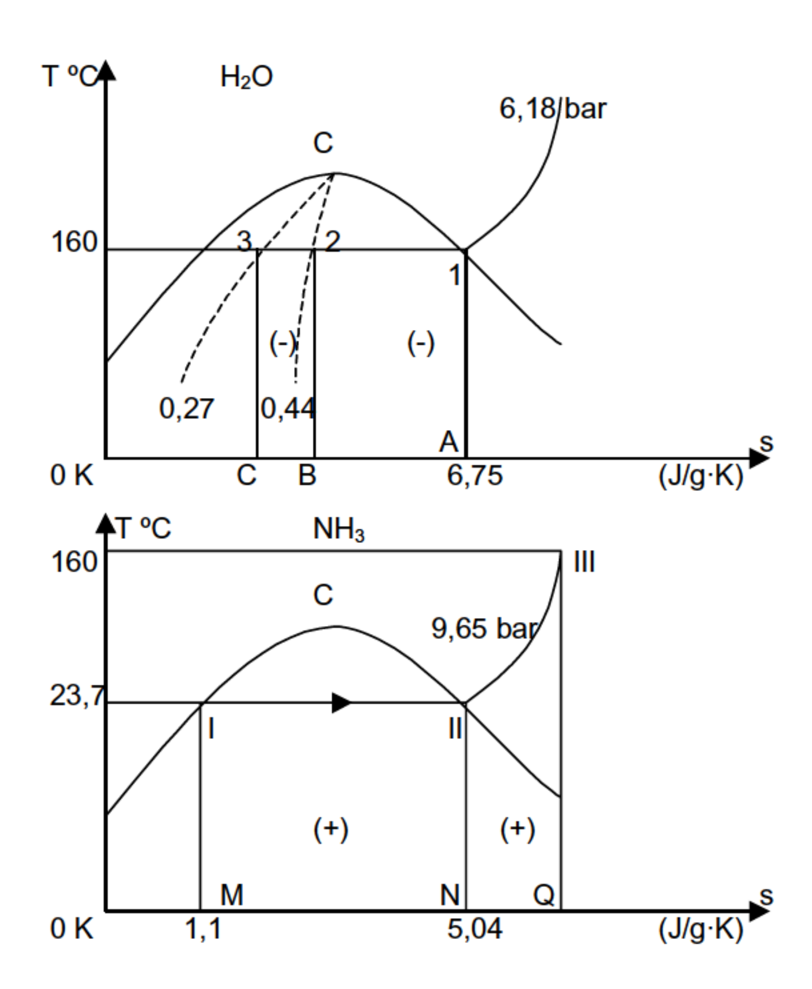
Por tanto el título de vapor final en A sería:

$$x_f^A = \frac{m_{vap}^A}{m^A} = \frac{0{,}269}{1} = 0{,}269$$

$$W_{at} = P_a\left(\Delta V^A + \Delta V^B\right) = P_a\left[- m_{liq}^{A} \cdot (v''-v')_{H_2O,160ºC} + \left(v_{160ºC} - v'_{23,7ºC}\right)_{NH_3}\right] =$$

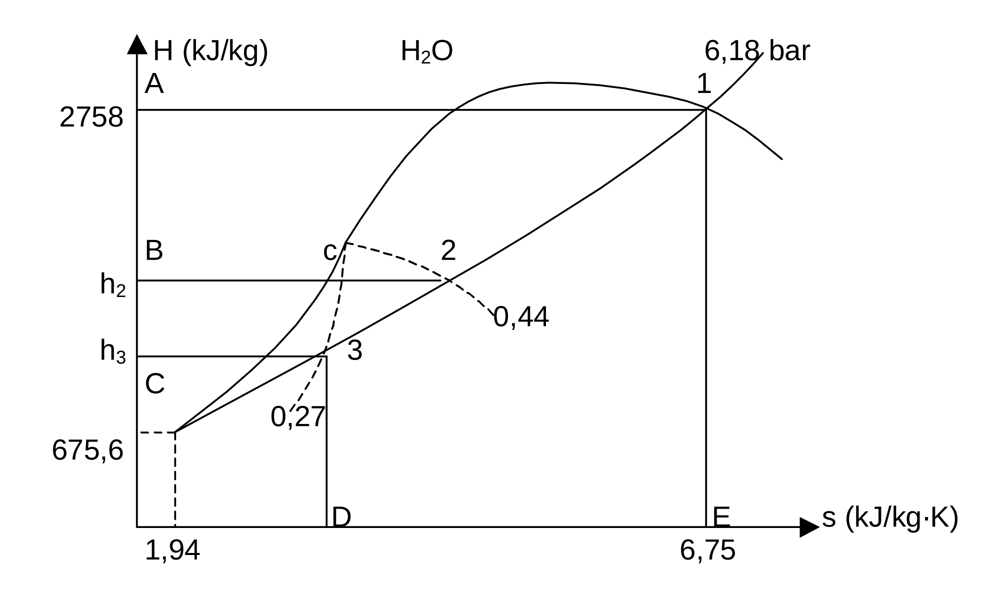
$$= \mathrm{P_a}\left[-0{,}731 \cdot (0{,}3068 - 0{,}0011021) + (0{,}214 - 0{,}001654)\right] = \boxed{1{,}11\, kJ}$$

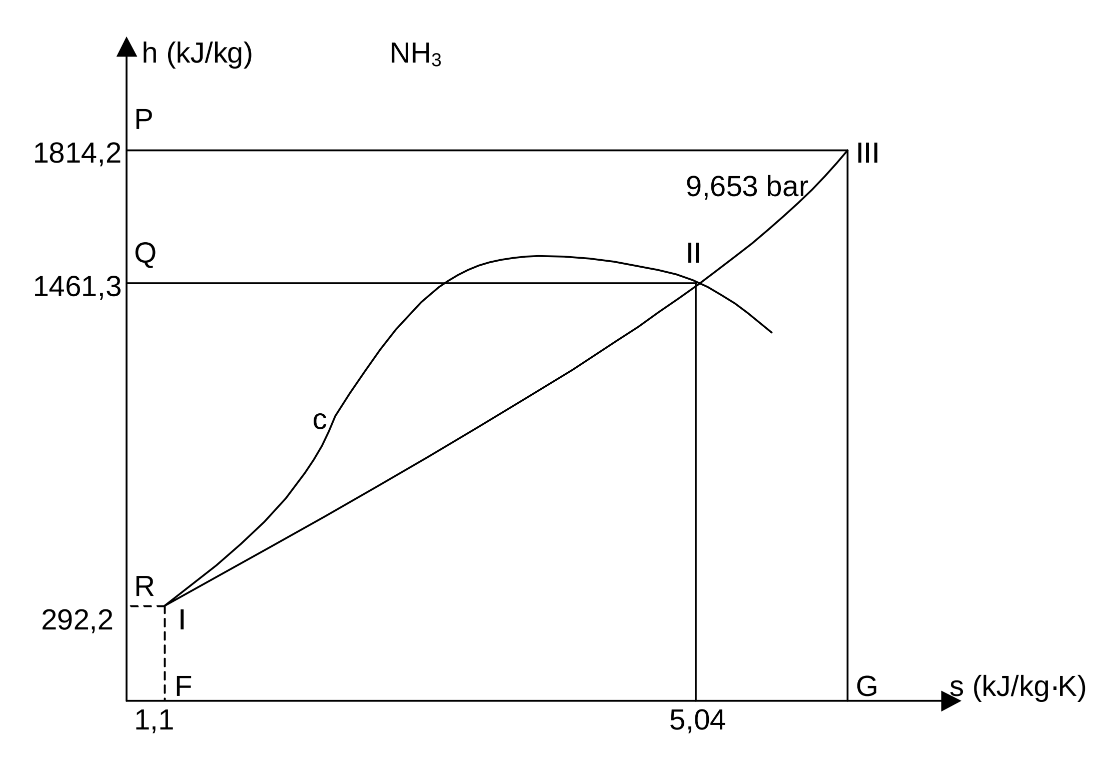
6)



$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l} h_2 - h_1 = q_{1,2} = \int_{s_1}^{s_2} Tds = S_{12BA} < 0 \\ h_{II} - h_I = q_{I,II} = \int_{s_I}^{s_{II}} Tds = S_{I,II,NM} \end{array}\right\} q_{1,2} + q_{I,II} = 0 \Rightarrow \left|S_{12BA}\right| = \left|S_{I,II,NM}\right| \\ \left.\begin{array}{l} h_3 - h_2 = q_{2,3} = \int_{s_2}^{s_3} Tds = S_{23CB} < 0 \\ h_{III} - h_{II} = q_{II,III} = \int_{s_{II}}^{s_{III}} Tds = S_{II,III,QN} \end{array}\right\} q_{2,3} + q_{II,III} = 0 \Rightarrow \left|S_{23CB}\right| = \left|S_{II,III,QN}\right| \end{array}\right\} \left|S_{13CA}\right| = \left|S_{I,III,QM}\right|$$

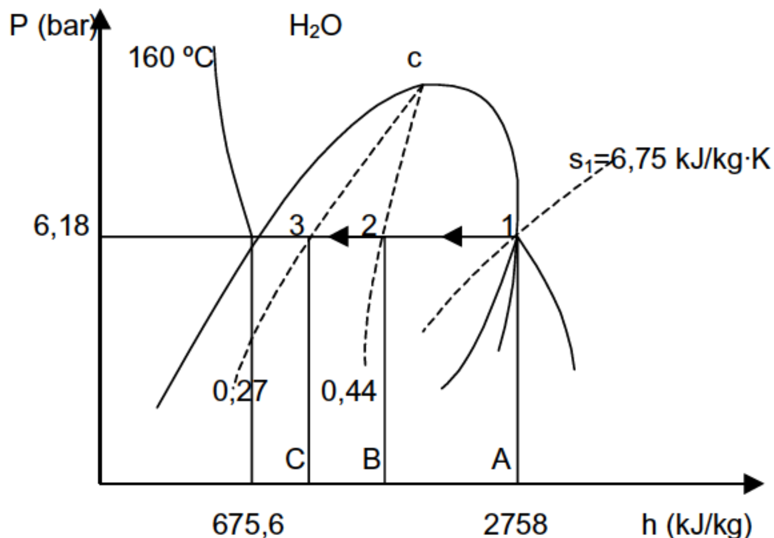
$$I = T_a = \Delta S_{univ} = T_a\left[\left(s_{III} - s_I\right) - \left(s_I - s_{III}\right)\right] = T_a\left(\overline{MQ} - \overline{CA}\right)$$

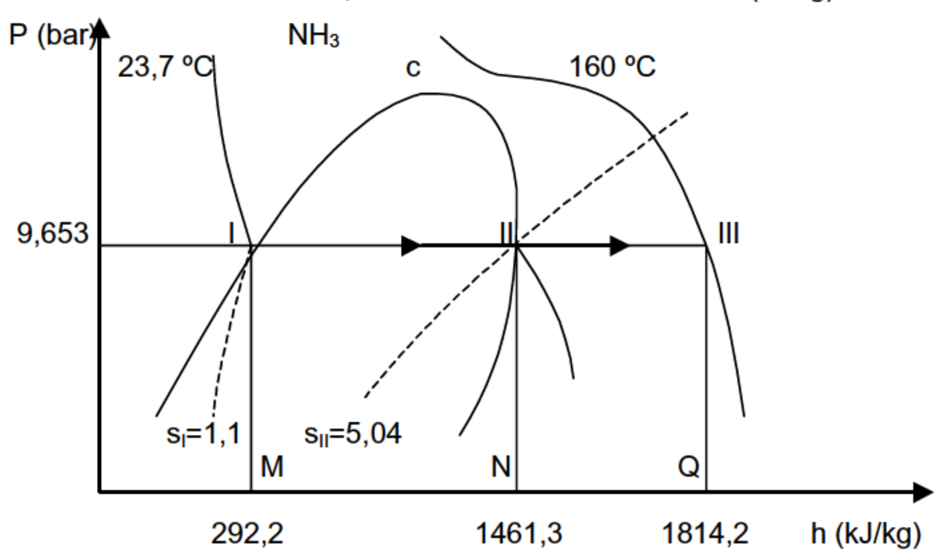




$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l} h_2 - h_1 = q_{1,2} = \overline{AB} < 0 \\ h_{II} - h_I = q_{I,II} = \overline{RQ} \end{array}\right\} q_{1,2} + q_{I,II} = 0 \Rightarrow \left|\overline{AB}\right| = \left|\overline{RQ}\right| \\ \left.\begin{array}{l} h_3 - h_2 = q_{2,3} = \overline{BC} < 0 \\ h_{III} - h_{II} = q_{II,III} = \overline{QP} \end{array}\right\} q_{2,3} + q_{II,III} = 0 \Rightarrow \left|\overline{BC}\right| = \left|\overline{QP}\right| \end{array}\right\} \left|\overline{AC}\right| = \left|\overline{RP}\right|$$

$$I = T_a \Delta S_{univ} = T_a\left(\left|\overline{FG}\right| - \left|\overline{ED}\right|\right)$$





$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l} h_2 - h_1 = q_{1,2} = \overline{AB} < 0 \\ h_{II} - h_I = q_{I,II} = \overline{MN} \end{array}\right\} q_{1,2} + q_{I,II} = 0 \Rightarrow \left|\overline{AB}\right| = \left|\overline{MN}\right| \\ \left.\begin{array}{l} h_3 - h_2 = q_{2,3} = \overline{BC} < 0 \\ h_{III} - h_{II} = q_{II,III} = \overline{NQ} \end{array}\right\} q_{2,3} + q_{II,III} = 0 \Rightarrow \left|\overline{BC}\right| = \left|\overline{NQ}\right| \end{array}\right\} \left|\overline{AC}\right| = \left|\overline{MQ}\right|$$

Nota1: Las escalas empleadas en los diagramas esquemáticos no tienen por que ser las mismas

Nota2: El balance de exergías expresado en el apartado 2) podría detallarse de la siguiente forma:

$$Ab^B = u_2^B - u_1^B - T_a\left(s_2^B - s_1^B\right) + P_a\left(v_2^B - v_1^B\right) =$$
$$= \left(h'' - P^B v''\right) - \left(h' - P^B v'\right) - T_a\left(s'' - s'\right) + P_a\left(v'' - v'\right) + \left[T^B\left(s'' - s'\right) - T^B\left(s'' - s'\right)\right] =$$

$$= \underbrace{-\left(v'' - v'\right)\left(P^B - P_a\right)}_{-\Delta E_P^B} - T_a\left(s'' - s'\right) + T^B\left(s'' - s'\right) \qquad (1)$$

Igualmente:

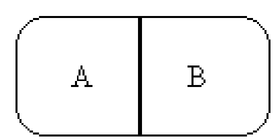
$$\Delta b^A = \left(h_2 - P^A v_2\right) - \left(h'' - P^A v'\right) - T_a\left(s_2 - s''\right) + P_a\left(v_2 - v''\right) + \left[T^A\left(s_2 - s''\right) - T^a\left(s_2 - s''\right)\right] =$$
$$= \underbrace{\left(P^A - P_a\right)\left(v'' - v_2\right)}_{-\Delta E_P^A} - T_a\left(s_2 - s''\right) + T^A\left(s_2 - s''\right) \qquad (2)$$

Sumando (1) + (2):

$$\Delta b^A + \Delta b^B = B_f - B_i = -\left(\Delta E_p^A + \Delta E_p^B\right) - T_a \Delta S_{univ} \Rightarrow \boxed{B_i - B_f = \Delta E_P + I}$$

11.20.- Un recipiente adiabático está dividido en dos partes A y B por una pared rígida y conductora contiene en la parte A vapor de agua a 1 bar y titulo 0,1 y en la parte B 2 kg de vapor saturado seco a 10 bar. Calcular:

1) La masa de A para que, cuando se alcance el equilibrio térmico, la presión en ambos sistemas sea de 6 bar.
2) La entropía generada y la exergía destruida.



Solución:

$p_A = 1bar$ $p_B = 10bar$
$x_A = 0,1$ $m_B = 2kg$
$p'_{final} = 6bar$

1) Como el sistema es adiabático, la variación de energía interna total del sistema es cero:

$$\Delta U_{sist} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U_{sist} = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$
$$\Rightarrow \quad \widehat{U}_A - U_A + \widehat{U}_B - U_B = 0$$

$$m_A \cdot (\widehat{u}_A - u_A) + m_B \cdot (\widehat{u}_B - u_B) = 0$$

Siendo $\widehat{u}_A$ y $\widehat{u}_B$ las energías especificas finales de A y B. Calculamos la variación de energía interna de A, mediante las tablas correspondientes.

$$\left.\begin{matrix} p_A = 1bar \\ \text{tablas vapor} \end{matrix}\right\} \Rightarrow u' = 417,36 \frac{kJ}{kg} \qquad v' = 1,0432.10^{-3} \frac{m^3}{kg}$$

$$u'' = 2.506,1 \frac{kJ}{kg} \qquad v'' = 1,694 \frac{m^3}{kg}$$

$$u_A = u' + x_A \cdot (u'' - u') = 417,36 + 0,1 \cdot (2.506,1 - 417,36) = 626,234 \frac{kJ}{kg}$$

$$v_A = v' + x_A \cdot (v'' - v') = 1,0432.10^{-3} + 0,1 \cdot (1,694 - 1,0432.10^{-3}) = 0,17033 \frac{kJ}{kg}$$

En el estado final:

$$\left.\begin{array}{l}\hat{p}_A = 6\text{bar} \\ \text{tablas vapor}\end{array}\right\} \Rightarrow \ u' = 669{,}9\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \qquad v' = 1{,}1006.10^{-3}\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$u'' = 2.567\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \qquad v'' = 0{,}3157\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\hat{x}_A = \frac{v_A - v'}{v'' - v'} = \frac{0{,}17033 - 1{,}1006.10^{-3}}{0{,}3157 - 1{,}1006.10^{-3}} = 0{,}5379$$

$$\hat{u}_A = u' + \hat{x}_A \cdot (u'' - u') = 669{,}9 + 0{,}5379 \cdot (2.567 - 669{,}9) = 1.690{,}65\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Igualmente calculamos la variación de energía interna de B, mediante las tablas correspondientes.

$$\left.\begin{array}{l}p_B = 10\text{bar} \\ \text{vapor saturado seco}\end{array}\right\} \Rightarrow u_B = 2.583\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \qquad v_B = v'' = 0{,}1944\frac{m^3}{kg}$$

y en el estado final:

$$\left.\begin{array}{l}\hat{p}_B = 6\text{bar} \\ \text{tablas vapor}\end{array}\right\} \Rightarrow u' = 669{,}9\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \qquad v' = 1{,}1006.10^{-3}\ \frac{m^3}{kg}$$

$$u'' = 2.567\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \qquad v'' = 0{,}3157\frac{m^3}{kg}$$

$$\hat{x}_A = \frac{v_A - v'}{v'' - v'} = \frac{0{,}1944 - 1{,}1006.10^{-3}}{0{,}3157 - 1{,}1006.10^{-3}} = 0{,}614$$

$$\hat{u}_B = u' + \hat{x}_B \cdot (u'' - u') = 669{,}9 + 0{,}614 \cdot (2.567 - 669{,}9) = 1.835{,}78\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Sustituyendo en la ecuación inicial:

$$m_A \cdot (\hat{u}_A - u_A) + m_B \cdot (\hat{u}_B - u_B) = 0$$

$$m_A = \frac{-m_B \cdot (\hat{u}_B - u_B)}{(\hat{u}_A - u_A)} = \frac{-2 \cdot (1.835 - 2.583{,}6)}{2.690{,}65 - 626{,}234} = \boxed{1{,}405\,kg}$$

2) La entropía generada de un sistema adiabático corresponde a la suma de variación de entropía de ambos sistemas.

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{sist} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

Para el sistema A:

$$\left.\begin{array}{l} p_A = 1\text{bar} \\ \text{tablas vapor} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad s' = 1{,}3026\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \qquad s'' = 7{,}35599\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$s_A = s' + x_A \cdot (s'' - s') = 1{,}3026 + 0{,}1 \cdot (7{,}35599 - 1{,}3026) = 1{,}90828\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\left.\begin{array}{l} \widehat{p}_A = 6\text{bar} \\ \text{tablas vapor} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad s' = 1{,}9312\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \qquad s'' = 6{,}76\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\widehat{s}_A = s' + \widehat{x}_A \cdot (s'' - s') = 1{,}9312 + 0{,}5379 \cdot (6{,}76 - 1{,}9312) = 4{,}5286\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\Delta S_A = \widehat{S}_A - S_A = m_A \cdot \left(\widehat{s}_A - s_A\right) = 1{,}405 \cdot (4{,}5286 - 1{,}90828) = 3{,}681\,\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Igualmente para el sistema B:

$$\left.\begin{array}{l} p_B = 10\text{bar} \\ \text{tablas vapor seco} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad s_B = s'' = 6{,}5863\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\left.\begin{array}{l} \widehat{p}_B = 6\text{bar} \\ \text{tablas vapor} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad s' = 1{,}9312\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \qquad s'' = 6{,}76\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\widehat{s}_B = s' + \widehat{x}_B \cdot (s'' - s') = 1{,}9312 + 0{,}614 \cdot (6{,}76 - 1{,}9312) = 4{,}896\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\Delta S_B = \widehat{S}_B - S_B = m_B \cdot \left(\widehat{s}_B - s_B\right) = 2 \cdot (4{,}896 - 6{,}5863) = -3{,}38\,\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Sustituyendo en la ecuación inicial

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{sist} = \Delta S_A + \Delta S_B = 3{,}681 - 3{,}38 = \boxed{0{,}301\,\frac{kJ}{K}}$$

y la exergía destruida será:

$$E_p = T_0 \cdot \quad S_{irr} = 293 \cdot 0{,}301 = \boxed{88{,}23\ kJ}$$

11.21.- El agua hierve a la temperatura de 100 ºC cuando la presión p_u =1atm. Calcular la exergía del agua hirviente, suponiendo que su calor especifico medio entre los 100 ºC y la temperatura ambiente t_u =15 ºC es constante y vale 4,19 kJ/kg ºC.

Solución:

Considerando al agua como sistema cerrado y refiriendo a la unidad de masa calculamos la exergía específica:

$$e = U-U_u + p(v-v_u) - T_u(s-s_u)$$

Como el agua en estado líquido es incompresible $v = v_u$

Para calcular la variación de la energía interna y de entropía :

$$U-U_u = c\,(t_2-t_1) = 4{,}19(100-5)=356{,}15 \text{ kJ/kg}$$

$$s - s_u = c \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} = 4{,}19 \ln\frac{373}{288} = 1{,}083\frac{kJ}{kg \cdot K}$$

Sustituyendo obtenemos:

$$e = 356{,}15-288\cdot 1{,}083 = 44 \text{ kJ/kg}$$

que es la fracción de energía disponible para utilizarla directamente en trabajo técnico.

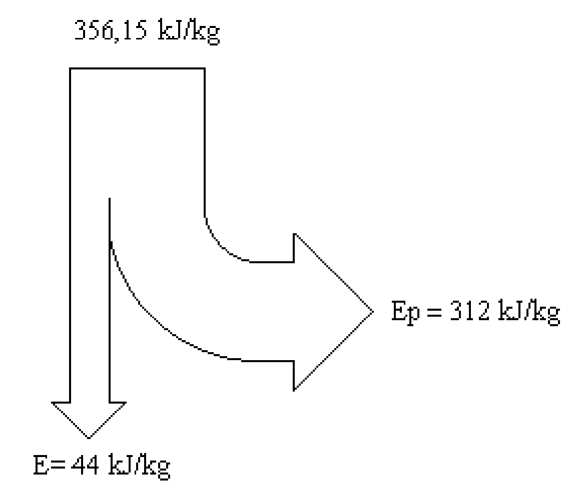
Si suponemos un proceso de calentamiento del agua de 15 ºC a 100 ºC, considerando el sistema adiabático y Segundo Principio de la Termodinámica el Primer Principio de la Termodinámica, obtenemos:

$$\left.\begin{array}{l} Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1 \\ W_{12} = W'_{12} - |W_{R12}| \end{array}\right\} \Rightarrow |W_{R12}| = U_2 - U_1 = c \cdot (t_2 - t_u)$$

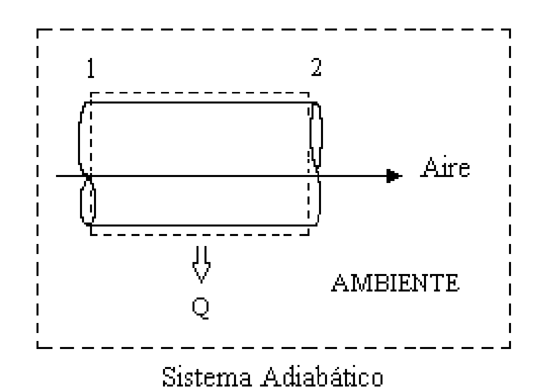
$$|W_{R12}| = c \cdot (t_2 - t_u) = 4{,}19 \cdot (100 - 15) = 356{,}15\frac{kJ}{kg}$$

que es la energía en forma de trabajo que hay que suministrar al sistema para elevar la temperatura de 15 ºC a 100 ºC.

De toda esa energía solamente 44 kJ/kg, serán exergía del agua a 100 ºC, es decir, estarán disponibles para convertirse directamente en trabajo técnico. El resto 312,15 kJ/kg es trabajo destruido a causa de las irreversibilidades del proceso. En este caso el diagrama de exergías es:


356,15 kJ/kg
Ep = 312 kJ/kg
E= 44 kJ/kg

11.22.-En una instalación circula aire por el interior de una conducción no aislada térmicamente. Debido a la cesión de calor al medio ambiente, la temperatura disminuye de 100 ºC hasta 70 ºC. Su presión desciende desde 1,4 atm al principio de la conducción hasta 1,4 atm al final de la misma. Calcular la exergía perdida suponiendo que la temperatura ambiente es de 15 ºC.



Solución:

t_1 =100 ºC
p_1 = 1,5

t_2 = 70 ºC
p_2 = 1,4 atm
c_{paire} =1,004 kJ/kg ºC

Vamos a resolver el problema de dos formas.

* 1ª forma: El proceso es irreversible por lo que se genera una entropía $\Delta S_{irrev} > 0$. Consideramos un sistema adiabático que agrupe al sistema tubería y al sistema medio exterior o ambiente. Como la tubería no está aislada existirá una transferencia de calor entre el sistema tubería y el sistema ambiente.

Al ser adiabático el sistema Q = 0 kJ, luego:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \Delta S_{irrev} = \Delta S_{irrev} = \Delta S_{tuberia} + \Delta S_{ambiente}$$

Calculamos la entropía del sistema tubería y del sistema ambiente:

$$\Delta S_{tuberia} = n \cdot cp \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} - n \cdot \frac{R}{m} \cdot \ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S_{tuberia} = 1{,}004 \cdot \ln\frac{343}{373} - \frac{8{,}314}{28{,}97} \cdot \ln\frac{1{,}4}{4{,}5} = -0{,}0643\,\frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{Q}{T_u} = -\frac{1{,}004(70-100)}{288} = 0{,}1045\,\frac{kJ}{kg \cdot K}$$

Sustituyendo:

$$\Delta S_{irrev} = -0{,}0643 + 0{,}1045 = 0{,}04 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

y por lo tanto obtenemos una exergía perdida de:

$$E_p = Tu \cdot \Delta S_{irrev} = 288 \cdot 0{,}04 = 11{,}15 \frac{kJ}{kg}$$

* 2ª forma: Se calcula la exergía en el estado 1 y en el 2, la diferencia de ambas nos dará la exergía perdida:

0.30h (8h) 13.00h

$$\mathrm{E_1 = H_1 - H_u - T_u \cdot (S_1 - S_u) = c_p \cdot (T_1 - T_u) - T_u \cdot (S_1 - S_u) =}$$
$$\mathrm{= c_p \cdot (T_1 - T_u) - Tu \cdot \left(c_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_u} - \frac{R}{M} \cdot \ln \frac{P_1}{P_u} \right)}$$

Sustituyendo:

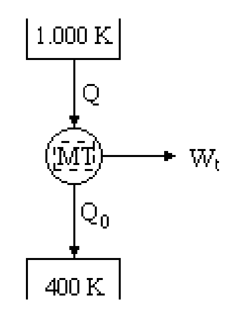
$$E_1 = 1{,}004 \cdot (100 - 15) - 288 \cdot \left(1{,}004 \cdot \ln \frac{373}{288} - \frac{8{,}314}{28{,}96} \cdot \ln \frac{1{,}5}{1} \right) = 44{,}08 \frac{kJ}{kg}$$

$$E_2 = 1{,}004 \cdot (70 - 15) - 288 \cdot \left(1{,}004 \cdot \ln \frac{343}{288} - \frac{8{,}314}{28{,}96} \cdot \ln \frac{1{,}4}{1} \right) = 32{,}5 \frac{kJ}{kg}$$

$$E_p = E_1 - E_2 = 44{,}08 - 32{,}5 = \boxed{11{,}57 \frac{kJ}{kg}}$$

con lo que obtenemos el mismo resultado.

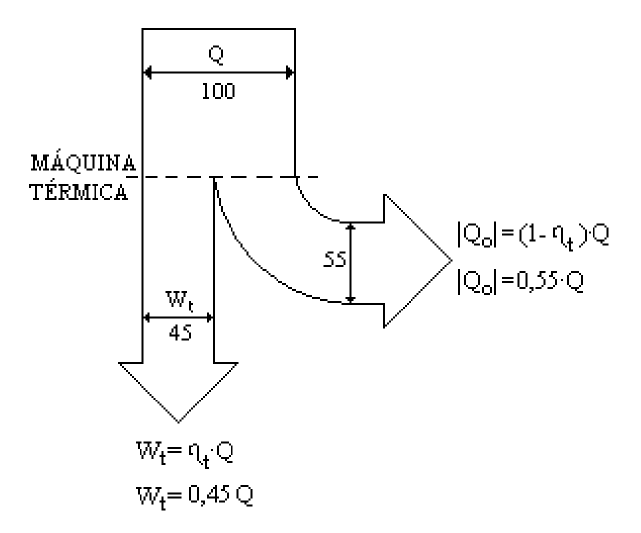
11.23.- Dibujar el diagrama de exergías y energías de una máquina térmica irreversible que funciona entre un foco caliente a 1.000 K y un foco frío a 400 K y que tiene un rendimiento del 45%. Considerar $T_u = T_o$



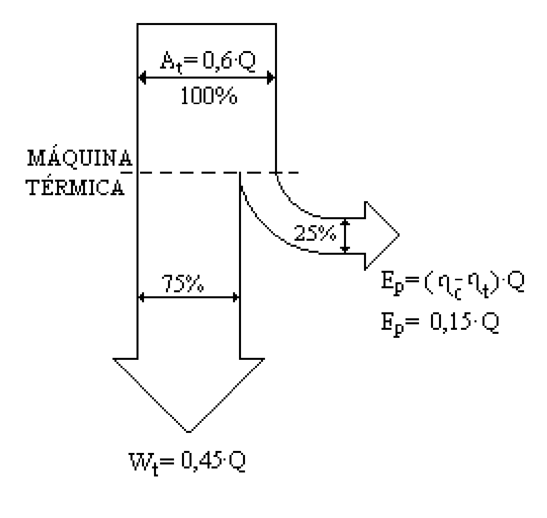
Solución:

$$\eta_t = \frac{W_t}{Q} = 1 - \frac{|Q_0|}{Q}$$

* Diagrama de energías: a la máquina térmica se le suministra una energía en forma de calor Q. De esta energía una parte se transforma en trabajo útil Wt y el resto se entrega al foco frío en forma de calor.



* Diagrama de exergía: La capacidad de trabajo técnico o fracción de energía que se puede convertir directamente en trabajo del calor Q es $A_t = \eta_c \cdot Q$, donde η_c es el rendimiento de una máquina térmica que describe el ciclo de Carnot entre dos focos uno a 1.000 K y otro a temperatura ambiente T_u = 400K. Por lo tanto, la capacidad técnica total será:



$$A_{t1} = \frac{1.000 - 400}{1.000} \cdot Q = 0,6 \cdot Q$$

La capacidad de trabajo técnico entregado por la máquina será:

$$A_{t2} = W_t = \eta_t \cdot Q = \frac{\eta_t}{\eta_c}$$

La diferencia entre ambas será la exergía perdida a causa de las irreversibilidades.

$$E_p = A_{t1} - A_{t2} = (\eta_c - \eta_t) \cdot Q$$

La exergía se destruye a causa de las irreversibilidades.

CAPÍTULO XII

Diagramas Termodinámicos de Mayor Interés.

12.1.- Un cierto gas satisface la ecuación térmica de estado P v= RT + BP, donde R es la constante universal de los gases, y B una cierta constante característica del gas. Siendo su capacidad térmica específica c_v = a + bT, donde a y b son sendas constantes, se pregunta:

1) Determinar la pendiente de las isotermas, isóbaras, isoentrópicas e isócoras en los diagramas termodinámicos (T,s), (P,v) y (u,v).
2) Explicar cómo se construirían en el diagrama (P,T) las líneas de energía interna constante (isodinámicas), volumen específico constante y entropía constante que pasan por el estado 1(P_1, T_1).

Solución:

1)
Pendientes en (T,s):

- Isotermas: $\boxed{0}$

- Isóbaras:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{c_p} = \frac{T}{a+R+bT}}$$

- Isócoras:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v} = \frac{T}{a+bT}}$$

- Isoentrópicas: $\boxed{\infty}$

Téngase en cuenta:

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \cdots = \frac{RT}{v-B}\cdot\frac{R}{P} = \frac{P(v-B)}{v-B}\cdot\frac{R}{P} = R$$

Pendientes en (P,v):

- Isotermas:

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P(v-B)}{(v-B)^2} = \frac{-P}{v-B}}$$

- Isóbaras: $\boxed{0}$

- Isócoras: $\boxed{\infty}$

- Isoentrópicas:

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -\gamma\frac{P}{v-B}}$$

Téngase en cuenta:

$$P=\frac{RT}{v-B}\Rightarrow\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T=-\frac{RT}{(v-B)^2}\rightarrow Tds=\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP+\left[P+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P\right]dv$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s=-\frac{p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P}{\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v}=-\frac{P+\frac{P}{R}\frac{du}{dT}}{\frac{du}{dT}\cdot\frac{v-B}{R}}=-\frac{RP+Pc_v}{c_v(v-B)}=-\frac{P\gamma}{v-B}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P=\frac{du}{dT}\frac{P}{R};\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v=\frac{du}{dT}\frac{v-B}{R}$$

Pendientes en (u,v):

- Isotermas: $\boxed{0}$

  pues

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v-P=\frac{RT}{v-B}-P=0$$

- Isóbaras:

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P=(a+bT)\frac{P}{R}}$$

- Isócoras: $\boxed{\infty}$

- Isoentrópicas:

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s=-P}$$

  Pues Tds= du + Pdv

2)

$$u(T)=u_0+\int_{T_0}^{T}(a+bT)dT$$

- Isodinámicas:

$$du=\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P dT\Rightarrow\boxed{du=0\rightarrow\text{rectas verticales}}$$

Pues

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = 0$$

- Isócoras:

$$v_1 = \frac{RT_1 + BP_1}{P_1}; \quad \boxed{Pv_1 = RT + BP}$$

Variando P se determina T para cada $v=v_1$.

- Isoentrópicas:

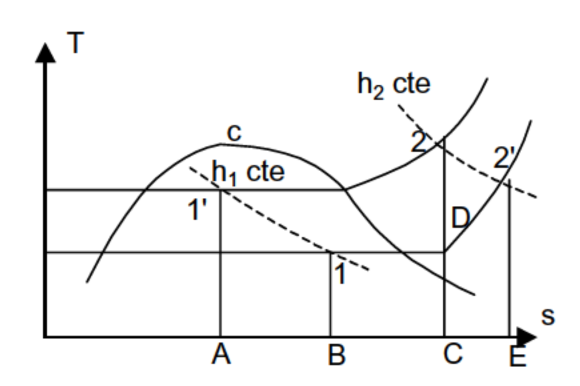
$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T dP = 0 \rightarrow \boxed{\frac{a + bT + R}{T} dT - \frac{R}{P} dP = 0}$$

Variando T se obtiene el valor de P correspondiente a cada valor de S.

$$(a+R)\ln\frac{T}{T_1} + b(T - T_1) = R\ln\frac{P}{P_1}$$

12.2.- La figura adjunta representa el diagrama entrópico de un determinado fluido. En ella los puntos 1 y 2 son los puntos representativos de dos estados distintos determinados. Encontrar razonadamente cuál es la relación entre las áreas de las dos superficies sombreadas.



Solución:

Observando cuidadosamente la figura:

$$\left.\begin{matrix} h_1 = h_{1'} \\ h_2 = h_{2'} \end{matrix}\right\} \Rightarrow h_2 - h_1 = h_2 - h_{1'} = h_2{'} - h_1$$

Los puntos 1´y 2 se encuentran sobre la misma isóbara, por lo que la diferencia entre sus entalpías será igual al calor intercambiado por vía isobárica reversible entre los puntos 1´y 2, y por lo tanto en (T,s) su representación gráfica será el área de la superficie $S_{1'2CA}$, ya que

$$Q_{1',2(P=cte)} = \int_{1(P=cte)}^{2}{}'Tds = S_{1'2CA} = h_2 - h_{1'} = h_2 - h_1$$

Igualmente:

$$Q_{1,2'(P=cte)} = \int_{1(P=cte)}^{2'} Tds = S_{12'EB} = h_{2'} - h_1 = h_2 - h_1$$

De modo que $S_{12'EB}$. Si a estas dos superficies de igual área se les resta S_{1DBC}, las áreas que quedan, que son las sombreadas, son efectivamente iguales.

12.3.- Un conjunto cilindro-émbolo, sin rozamientos, manteniendo a P cte, contiene en su estado inicial, 50 litros de un vapor húmedo de título x=0,91 a la temperatura de 160 ºC. Se pone en contacto térmico con un depósito de 0,8 m^3 que contiene un gas perfecto biatómico a 1,5 bar y a la temperatura ambiental de 20 ºC. Siendo la presión ambiental de 1 bar, se pregunta:

1) Variación total de entropía una vez que se alcanza el equilíbrio final, supuesto aislado el conjunto de ambos sistemas.
2) Idem, suponiendo que ambos sistemas intercambian calor con la atmósfera. Se considerará al agua líquida incompresible, de densidad 1 g/cm^3 y de capacidad térmica específica 4,18 J/K·g.
3) Exergía del vapor en el estado inicial. Representar la exergía específica de ese estado en el diagrama p-v.

1)

$$v_1 = v' + x_1 \cdot (v'' + v') = 1{,}102 \cdot 10^{-3} + 0{,}91 \cdot \left(0{,}307 - 1{,}102 \cdot 10^{-3}\right) = 0{,}279 \ \ m^3/Kg$$

$$m = \frac{v}{v_1} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{0{,}279} = 0{,}18 \ Kg$$

Supongamos inicialmente que la temperatura final del gas es $T_{II} = 160 \ ^oC$.

Variación de energía interna del gas:

$$\Delta U = N \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_{II} - T_I) = 143{,}33 \ KJ$$

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{1{,}5 \cdot 10^5 \cdot 0{,}8}{8{,}31 \cdot 293} = 49{,}28 \ moles$$

Si todo el vapor condensase, la variación de su entalpía sería:

$$-\Delta H = m \cdot (h_1 - h') = m \cdot x_1 \cdot (h'' - h') = 340{,}44 \ KJ$$

Como es mayor que la ΔU supuesta para el gas, significa que efectivamente, la temperatura final es $T_2 = T_{II} = 160 \ ^oC$ y que el estado final del agua de un vapor húmedo de un cierto título x_2.

$$-\Delta H = 143{,}33 = m \cdot (h_1 - h_2) = m(x_1 - x_2)(h'' - h') \qquad x_2 = 0{,}52$$

$$\Delta S_{agua} = m \cdot (s_2 - s_1) = m(x_2 - x_1)\frac{r}{T} = -0{,}33 \ KJ/K$$

$$\Delta S_{gas} = N\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} R \cdot \ln(T_{II}/T_I) - R \cdot \ln(p_{II}/p_I)\right) = N \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T_{II}/T_I) = 0{,}4 \ KJ/K$$

Por tanto la variación total de entropía del universo será:

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{agua} + \Delta S_{gas} = \boxed{0{,}07 \ kJ/K}$$

2)

$$\Delta S_{agua} = m \cdot (s_a - s_1) = m \cdot \left(c_1 \cdot \ln\frac{T_a}{273} - s_1\right) = -1{,}076 \ KJ/K$$

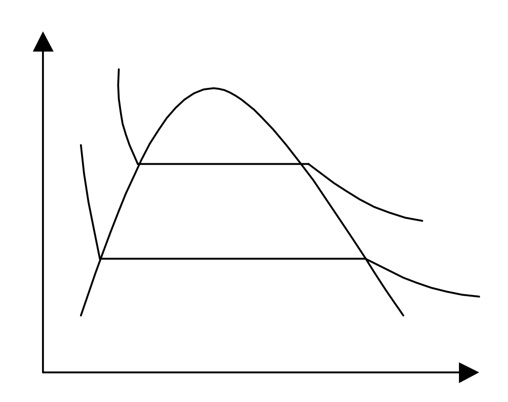
$$\Delta S_{atm.} = \frac{Q_a}{T_a} = 1{,}315 \ KJ/K$$

$$\Delta S_{gas} = N\frac{R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T_{II}/T_a) = 0;$$

$$Q_a = -Q = H_1 - H_a = m \cdot (h_1 - h_a) = m \cdot (h_1 - c_1 T_a) = 385{,}45 \ KJ$$

3)

$$E_1 = m \cdot \left[u_1 - u_a - T_a \cdot (s_1 - s_a) + p_a \cdot (v_1 - v_a)\right]$$



$$u_1 - u_a = (u_1 - u') + (u' - u_a) = x_1 \cdot (u'' - u') + c_1 \cdot (T_1 - T_a) = 2153{,}37 \ \ KJ / Kg$$

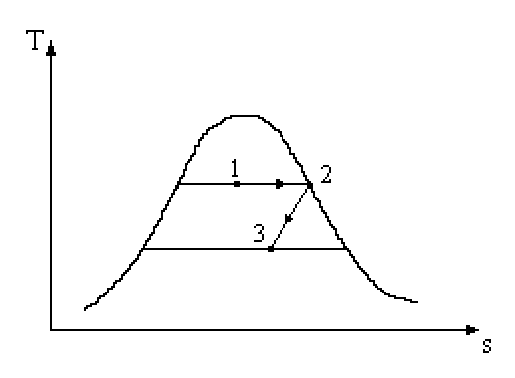
$$s_1 - s_a = (s_1 - s') + (s' - s_a) = x_1 \frac{r}{T_1} + c_1 \cdot \ln(T_1 / T_a) = 6{,}010 \ \ KJ/(K \cdot Kg)$$

$$p_a \cdot (v_1 - v_a) = 28{,}16 \ \ KJ / Kg$$

$$E_1 = 75{,}28 \ \ KJ$$

12.4.- Partiendo de 20 bar y titulo 0,4 calentamos a temperatura constante vapor de agua hasta titulo 1. A continuación, mediante una transformación que en el diagrama T-s es una recta, pasamos al estado de 2 bar y titulo 0,6. Determinar el trabajo de expansión en cada transformación.

Solución:



$p_1 = 20$ bar $\quad p_2 = p_1 \quad p_3 = 2$ bar
$x_1 = 0,4 \quad x_1 = 1 \quad x_3 = 0,6$
$T_2 = T_1$

De las tablas de vapor húmedo, obtenemos:

p (bar)	t (ºC)	v' (m^3/kg)	v" (m^3/kg)10^{-3}	u' (kJ/kg)	u" (kJ/kg)	s' (kJ/kgK)	s" (kJ/kgK)
20	212,4	1,1767	0,09963	906,44	2.600,3	2,4474	6,3409
2	120,2	1,0605	0,8857	504,49	2.529,5	1.5301	7,1271

- Transformación 1-2: isoterma y isóbara:

$$v_1 = v' \cdot x \cdot (v'' - v') = 1,1767 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 \cdot \left(0,09963 - 1,1767 \cdot 10^{-3}\right) = 0,405 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$v_2 = v'' = 0,09963 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Sustituyendo

$$W_{12} = \int_1^2 p dv = p \cdot (v_2 - v_1) = 20 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,09963 - 0,405) \cdot 10^{-3}$$

$$\boxed{W_{12} = 119,67 \frac{kJ}{kg}}$$

- Transformación 2-3: aplicamos el Primer Principio de la Termodinámica,

$$Q_{23} = W_{23} + U_3 - U_2 \quad \Rightarrow W_{23} = Q_{23} - U_3 + U_2$$

Calculamos el calor Q_{23}:

$$\Delta S_{23} = \frac{Q_{23}}{T} \quad \Rightarrow Q_{23} = T \cdot (S_3 - S_2) = \frac{T_2 + T_3}{2} \cdot (S_3 - S_2)$$

$$s_3 = s' + x_3 \cdot (s'' - s') = 1{,}5301 + 0{,}6 \cdot (7{,}1271 - 1{,}5301) = 4{,}883 \frac{kJ}{kg\ K}$$

$$s_2 = s'' = 6{,}3409 \frac{kJ}{kg\ K}$$

$$T_2 = 212{,}4 + 273 = 485{,}4\ K$$

$$T_3 = 120{,}2 + 273 = 393{,}2\ K$$

$$Q_{23} = \frac{485{,}4 + 393{,}2}{2} \cdot (4{,}883 - 6{,}3409) = -638{,}12 \frac{kJ}{kg}$$

La energía interna será:

$$u_3 = u' + x_3 \cdot (u'' - u') = 504{,}49 + 0{,}6 \cdot (2.529{,}5 - 504{,}3) = 1.719{,}496 \frac{kJ}{kg}$$

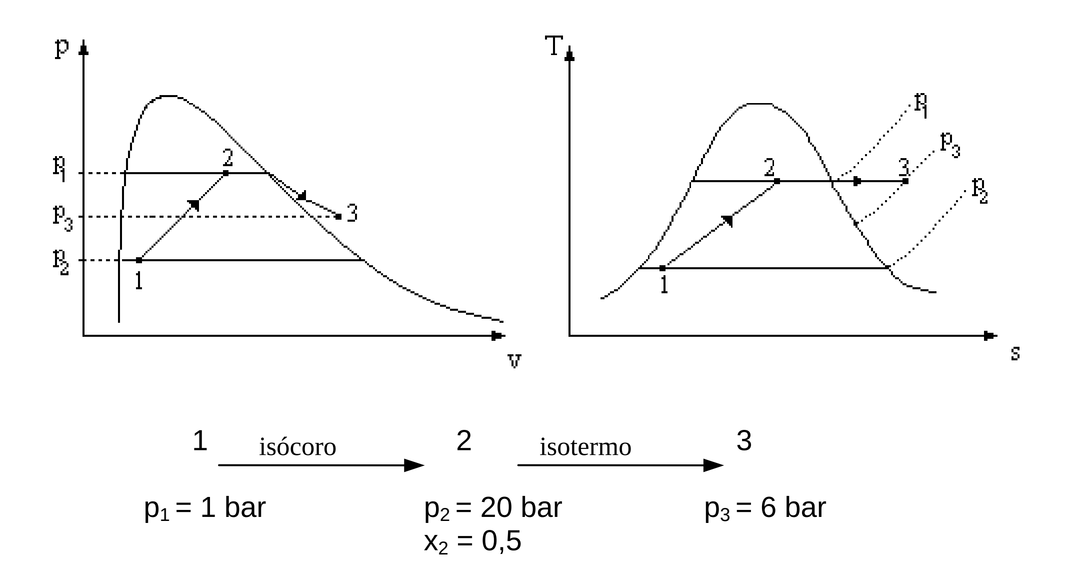
$$u_2 = u'' = 2.600{,}3 \frac{kJ}{kg}$$

Finalmente sustituyendo en la ecuación final, obtenemos el trabajo.

$$W_{23} = Q_{23} - U_3 + U_2 = -638{,}12 - 1.719{,}496 + 2.600{,}3 = \boxed{242{,}67 \frac{kJ}{kg}}$$

12.5.- Partiendo de 1 bar calentamos a volumen constante vapor de agua hasta 20 bar y titulo 0,5. A continuación expandimos a temperatura constante hasta 6 bar. Suponiendo los procesos reversibles, calcular la entropía generada y la exergía perdida, cuando el calor lo suministra a una fuente a 1.000 K. Temperatura ambiente 20 ºC.

Solución:



1 —isócoro→ 2 —isotermo→ 3

p_1 = 1 bar p_2 = 20 bar, x_2 = 0,5 p_3 = 6 bar

Como los procesos son reversibles:

$$\Delta S = \Delta S_{sist} - \frac{Q}{T} = s_3 - s_1 - \frac{Q_{12} + Q_{23}}{T}$$

donde T es la temperatura del foco caliente T=1.000 K

Calculamos Q_{12}, al ser un proceso isócoro W_{12}=0:

$$Q_{12} = U_2 - U_1$$

De las tablas de vapor húmedo, obtenemos

p (bar)	t (ºC)	v' (m^3/kg)	v" (m^3/kg)10^{-3}	u' (kJ/kg)	u" (kJ/kg)	s' (kJ/kgK)	s" (kJ/kgK)
1	99,63	1,0432	1,694	417,36	2.506,1	1,3026	7,3594
20	212,4	1,1767	0,09963	906,44	2.600,3	2,4474	6,3409

$$u_2 = u' + x_2 \cdot (u'' - u') = 906{,}44 + 0{,}5 \cdot (2.600{,}3 - 906{,}44) = 1.753{,}37 \frac{kJ}{kg}$$

Determinamos el pto.1 a partir del volumen especifico de 2, ya que $v_1 = v_2$

$$v_1 = v_2 = v' + x_2 \cdot (v'' - v') = 1{,}1767 \cdot 10^{-3} + 0{,}5 \cdot \left(0{,}09963 - 1{,}1767 \cdot 10^{-3}\right) = 0{,}0504 \frac{m^3}{kg}$$

$$\mathrm{x_1 = \frac{v_1 - v'}{v'' - v'} = \frac{0{,}504 - 1{,}0432 \cdot 10^{-3}}{1{,}694 - 1{,}0432 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0291}$$

$$\mathrm{u_1 = u' + x_1 \cdot (u'' - u') = 417{,}36 + 0{,}0291 \cdot (2.506{,}1 - 417{,}36) = 478{,}26 \frac{kJ}{kg}}$$

Sustituyendo, obtenemos un calor de:

$$\mathrm{Q_{12} = U_2 - U_1 = 1.753 - 478{,}26 = 1.275{,}11 \frac{kJ}{kg}}$$

Para calcular el calor Q_{23}, como el proceso 2-3 es isotermo y reversible:

$$\mathrm{Q_{23} = T_3 \cdot (s_3 - s_2)}$$

$$\mathrm{s_2 = s' + x_2 \cdot (s'' - s') = 2{,}4474 + 0{,}5 \cdot (6{,}3409 - 2{,}4474) = 4{,}39415 \frac{kJ}{kg\ K}}$$

$s_3 = 7{,}966637167\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\ K}}$ Tabla vapor recalentado $\begin{cases} \mathrm{p_3 = 6\ bar} \\ \mathrm{t_3 = t_2 = 212{,}4\ ^{o}C} \end{cases}$

Sustituyendo:

$$\mathrm{Q_{23} = T_3 \cdot (s_3 - s_2) = 485{,}4 \cdot (7{,}96663 - 4{,}39415) = 1.754{,}08 \frac{kJ}{kg\ K}}$$

Calculamos s_1,

$$\mathrm{s_1 = s' + x_1 \cdot (s'' - s') = 1{,}3026 + 0{,}0291 \cdot (7{,}3594 - 1{,}3026) = 1{,}4788 \frac{kJ}{kg\ K}}$$

Finalmente, sustituyendo en la ecuación inicial calculamos la entropía generada:

$$\Delta S = s_3 - s_1 - \frac{Q_{12} + Q_{23}}{T} = 7{,}96663 - 1{,}4788 - \frac{3009{,}19}{1.000} = \boxed{3{,}4786 \frac{kJ}{kg\ K}}$$

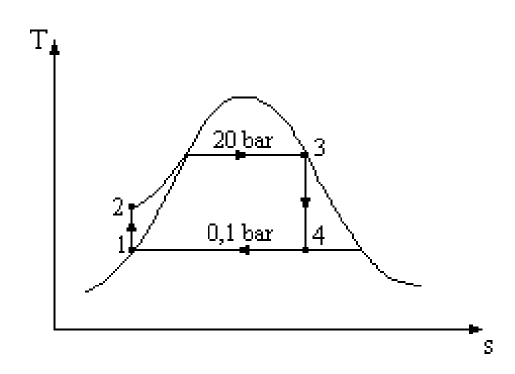
y la exergía perdida:

$$E_p = T_0 \cdot \Delta S = 293 \cdot 3{,}4786 = \boxed{1019{,}22 \frac{kJ}{kg}}$$

12.6.- Con la bomba de alimentación de una caldera para producción de vapor de agua se aumenta isoentrópicamente la presión de esta desde 0,1 bar y la temperatura de saturación correspondiente, hasta 20 bar. Se calienta a continuación a presión constante hasta la curva límite superior, para luego expandirse isoentrópicamente hasta 0,1 bar. El ciclo se cierra a través de una condensación a presión constante. Calcular:

1) El calor en cada una de las transformaciones
2) El rendimiento del ciclo

Solución:



$p_1 = 0,1$ bar $\quad$ $p_2 = 20$ bar
$p_3 = 20$ bar $\quad$ $p_4 = 0,1$ bar

De las tablas de vapor húmedo obtenemos:

p (bar)	t (ºC)	u' (kJ/kg)	u" (kJ/kg)	h' (kJ/kg)	h" (kJ/kg)	s' (kJ/kgK)	s" (kJ/kgK)
0,1	45,51	191,82	2.437,9	191,83	2.584,7	0,6493	8,1502
20	212,4	906,44	2.600,3	908,79	2.799,5	2,4474	6,3409

- Proceso 1-2 : isoentrópico $\Rightarrow$ $\boxed{q_{12} = 0}$

- Proceso 2-3 : isóbaro $\Rightarrow$ $q_{23} = h_3 - h_2$

$$h_3 = 2.799,5$$
$$s_2 = s_1 = 0,6493 \frac{kJ}{kg}$$

- tabla vapor hú medo $\Rightarrow$ $$\begin{cases} h_3 = 2.799,5 \dfrac{kJ}{kg} \\ s_2 = s_1 = 0,6493 \dfrac{kJ}{kg\ K} \end{cases}$$

- tabla líquido subenfriado $\Rightarrow$ $$\begin{cases} s_2 = 0,6493 \dfrac{kJ}{kg\ K} \\ p_2 = 20 bar \end{cases} \Rightarrow h_2 = 192,97 \frac{kJ}{kg}$$

Sustituyendo:

$$q_{23} = h_3 - h_2 = 2.799,5 - 192,97 = \boxed{2606,53 \frac{kJ}{kg}}$$

- Proceso 3-4: isoentrópico $\Rightarrow$ $\boxed{q_{12} = 0}$

- Proceso 4-1: isóbaro $\Rightarrow$ $q_{41} = h_1 - h_4$

$$h_1 = h'_{0,1bar} = 191,83 \frac{kJ}{kg}$$

$$s_4 = s_3 = s''_{20bar} = 6,3049 \frac{kJ}{kg\ K}$$

$$x_4 = \frac{s_4 - s'}{s'' - s'} = \frac{6,3409 - 0,6493}{8,1502 - 0,6493} = 0,7587$$

$$h_4 = h' + x_4 \cdot (h'' - h') = 191,83 + 0,7587 \cdot (2.584,7 - 191,83) = 2.007,51 \frac{kJ}{kg}$$

Sustituyendo:

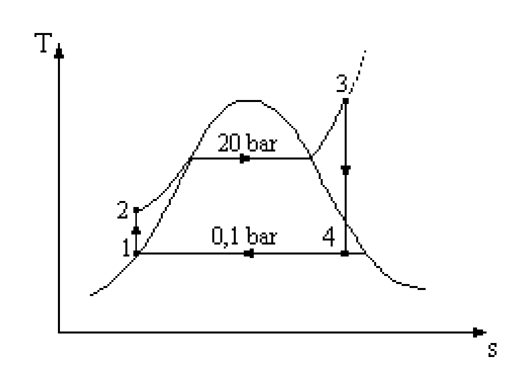
$$q_{41} = h_1 - h_4 = 191,83 - 2.007,51 = \boxed{-1815,68 \frac{kJ}{kg}}$$

Finalmente obtenemos el rendimiento, como:

$$\eta_t = \frac{Q - Q_0}{Q} = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} = 1 - \frac{|q_{41}|}{q_{23}} = 1 - \frac{1.815,68}{2.606,53} = 0,3034 \Rightarrow \boxed{\eta_t = 30,34\%}$$

12.7.-	Si en el problema anterior, el vapor saturado se calentase hasta 360 ºC, a la presión de 20 bar, antes de la expansión adiabática, calcular los mismos resultados.

Solución:



$p_1 = 0,1$ bar $\quad p_2 = 20$ bar
$p_3 = 20$ bar $\quad p_4 = 0,1$ bar
$t_3 = 360$ ºC

- Proceso 1-2 : isoentrópico $\Rightarrow$ $\boxed{q_{12} = 0}$

- Proceso 2-3 : isóbaro $\Rightarrow$ $q_{23} = h_3 - h_2$

$$\text{- tabla vapor sobrecalentado} \Rightarrow \begin{cases} p_3 = 20 \text{ bar} \\ t_3 = 360^o \text{C} \end{cases} \Rightarrow h_3 = 3159,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{- tabla líquido subenfriado} \Rightarrow \begin{cases} s_2 = 0,6493 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \\ p_2 = 20\text{bar} \end{cases} \Rightarrow h_2 = 192,97 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Sustituyendo:

$$q_{23} = h_3 - h_2 = 3.159,3 - 192,97 = \boxed{2606,53 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

- Proceso 3-4: isoentrópico $\Rightarrow$ $\boxed{q_{12} = 0}$

- Proceso 4-1: isóbaro $\Rightarrow$ $q_{41} = h_1 - h_4$

$$h_1 = h'_{0,1bar} = 191{,}83 \frac{kJ}{kg}$$

$$s_4 = s_3 = 6{,}8859 \frac{kJ}{kg\ K}$$

$$x_4 = \frac{s_4 - s'}{s''-s'} = \frac{6{,}8859 - 0{,}6493}{8{,}1502 - 0{,}6493} = 0{,}8314$$

$$h_4 = h' + x_4 \cdot (h''-h') = 191{,}83 + 0{,}8314 \cdot (2.584{,}7 - 191{,}83) = 2.181{,}37 \frac{kJ}{kg}$$

Sustituyendo:

$$q_{41} = h_1 - h_4 = 191{,}83 - 2.181{,}35 = \boxed{-1989{,}54 \frac{kJ}{kg}}$$

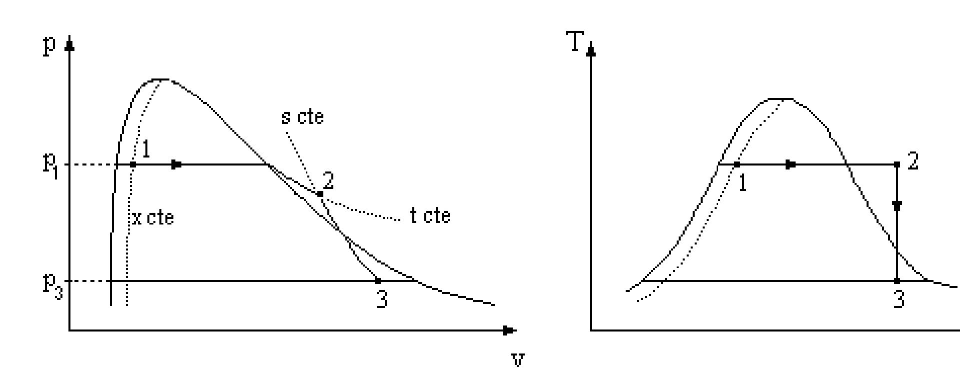
Finalmente obtenemos el rendimiento, como:

$$\eta_t = \frac{Q - Q_0}{Q} = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} = 1 - \frac{|q_{41}|}{q_{23}} = 1 - \frac{1.989{,}54}{2.966{,}33} = 0{,}3269 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta_t = 32{,}69\%}$$

12.8.- Calentamos vapor de agua a temperatura constante desde 250 ºC y titulo 0,3 hasta 20 bar y, a continuación, lo expandimos isoentrópicamente hasta 1 bar. Representar las transformaciones en los diagramas p-v y T-s. Calcular:

1) El calor
2) La entropía generada y la exergía destruida, si el calor lo suministra una fuente a 700 ºC.

Solución:



1) Calor

$$Q = Q_{12} + Q_{23} \quad \Rightarrow \quad q = q_{12} + q_{23}$$

$$q_{23} = 0 \qquad (s_2 = s_3)$$

$$q_{12} = T \cdot (s_2 - s_1)$$

$$\text{tabla vapor sobrecalentado} \quad \begin{cases} p_2 = 20 \text{ bar} \\ t_2 = 250\ ^\circ\text{C} \end{cases} \Rightarrow \quad s_2 = 6{,}5421 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$s_1 = s' + x_1 \cdot (s'' - s') = 2{,}7964 + 0{,}3 \cdot (6{,}0701 - 2{,}7964) = 3{,}77851 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

Para calcular la entropía del punto, obtenemos los datos necesario en la tabla de vapor húmedo a partir de la temperatura en este punto:

$$\text{tabla vapor humedo} \quad \begin{cases} t_1 = 250\ ^\circ\text{C} \\ p_1 = p_{sat} = 39{,}73 \text{ bar} \end{cases} \Rightarrow \quad \begin{cases} s' = 2{,}7927 \dfrac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \\ s'' = 6{,}0701 \dfrac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \end{cases}$$

$$s_1 = s' + x_1 \cdot (s'' - s') = 2{,}7964 + 0{,}3 \cdot (6{,}0701 - 2{,}7964) = 3{,}77851 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

Sustituyendo en la ecuación inicial, obtenemos el calor:

$$q = q_{12} = T \cdot (s_2 - s_1) = 523 \cdot (6{,}5421 - 3{,}77851) = \boxed{1445{,}35 \frac{kJ}{kg}}$$

2) Entropía generada y exergía destruida

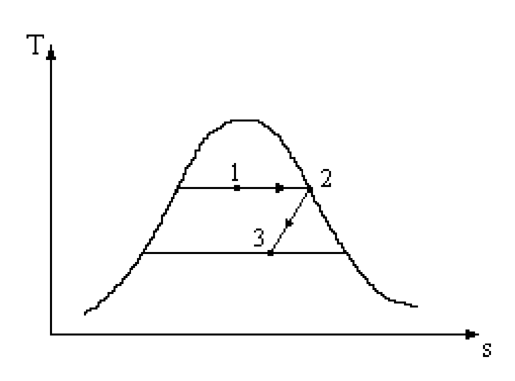
$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{sist} - \frac{Q}{T} = (s_3 - s_1) - \frac{Q}{T} = (s_2 - s_1) - \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_{irr} = (6{,}5221 - 3{,}77851) - \frac{1445{,}35}{973} = \boxed{1{,}2781 \frac{kJ}{kg\ K}}$$

$$E_p = T_0 \cdot \Delta S_{irr} = 293 \cdot 1{,}2781 = \boxed{374{,}49 \frac{kJ}{kg}}$$

12.9.- Partiendo de 20 bar y titulo 0,4, calentamos vapor de agua hasta la curva limite superior. A continuación, pasamos, mediante una transformación que en el diagrama T-s es una recta, pasamos al estado de 2 bar y titulo 0,6. Determinar el trabajo de expansión en cada transformación, así como las variaciones de entalpía.

Solución:



p_1 = 20 bar	$p_2 = p_1$	p_3 = 2 bar
x_1 = 0,4	x_1 = 1	x_3 = 0,6
	$T_2 = T_1$	

De las tablas de vapor húmedo, obtenemos:

p (bar)	t (ºC)	v' (m^3/kg)	v" m^3/kg10^{-3}	u' (kJ/kg)	u" (kJ/kg)	h' (kJ/kg)	h" (kJ/kg)	s' (kJ/kgK)	s" kJ/kgK
20	212,4	1,1767	0,09963	906,44	2.600,3	908,79	2.799,5	2,4474	6,3409
2	120,2	1,0605	0,8857	504,49	2.529,5	504,70	2.706,7	1.5301	7,1271

- Transformación 1-2: isoterma y isóbara:

$$v_1 = v' \cdot x \cdot (v'' - v') = 1{,}1767 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}4 \cdot (0{,}09963 - 1{,}1767 \cdot 10^{-3}) = 0{,}405 \, \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}$$

$$v_2 = v'' = 0{,}09963 \, \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}$$

Sustituyendo

$$W_{12} = \int_1^2 pdv = p \cdot (v_2 - v_1) = 20 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot (0{,}09963 - 0{,}405) \cdot 10^{-3} = \boxed{119{,}67 \, \frac{kJ}{kg}}$$

- Transformación 2-3: aplicamos el Primer Principio de la Termodinámica,

$$Q_{23} = W_{23} + U_3 - U_2 \quad \Rightarrow W_{23} = Q_{23} - U_3 + U_2$$

Calculamos el calor Q_{23}:

$$\Delta S_{23} = \frac{Q_{23}}{T} \quad \Rightarrow Q_{23} = T \cdot \left(s_3 - s_2\right) = \frac{T_2 + T_3}{2} \cdot \left(s_3 - s_2\right)$$

$$s_3 = s' + x_3 \cdot \left(s'' - s'\right) = 1{,}5301 + 0{,}6 \cdot \left(7{,}1271 - 1{,}5301\right) = 4{,}883 \frac{kJ}{kg\ K}$$

$$s_2 = s'' = 6{,}3409 \frac{kJ}{kg\ K}$$

$$T_2 = 212{,}4 + 273 = 485{,}4\ K$$

$$T_3 = 120{,}2 + 273 = 393{,}2\ K$$

$$Q_{23} = \frac{485{,}4 + 393{,}2}{2} \cdot \left(4{,}883 - 6{,}3409\right) = -638{,}12 \frac{kJ}{kg}$$

La energía interna será:

$$u_3 = u' + x_3 \cdot \left(u'' - u'\right) = 504{,}49 + 0{,}6 \cdot \left(2.529{,}5 - 504{,}3\right) = 1.719{,}496 \frac{kJ}{kg}$$

$$u_2 = u'' = 2.600{,}3 \frac{kJ}{kg}$$

Finalmente sustituyendo en la ecuación final, obtenemos el trabajo.

$$W_{23} = Q_{23} - U_3 + U_2 = \text{-}638{,}12 \text{-} 1.719{,}496 + 2.600{,}3 = \boxed{242{,}67 \frac{kJ}{kg}}$$

Para calcular las variaciones de entalpía, calculamos la entalpía de cada punto:

$$h_1 = h'_1 + x_1 \cdot \left(h''_1 - h'_1\right) = 908{,}79 + 0{,}4 \cdot \left(1890{,}7\right) = 1.665{,}07 \frac{kJ}{kg}$$

$$h_2 = h''_2 = 2.799{,}5 \frac{kJ}{kg}$$

$$h_3 = h'_3 + x_3 \cdot \left(h''_3 - h'_{31}\right) = 504{,}7 + 0{,}6 \cdot \left(2.201{,}9\right) = 1.825{,}84 \frac{kJ}{kg}$$

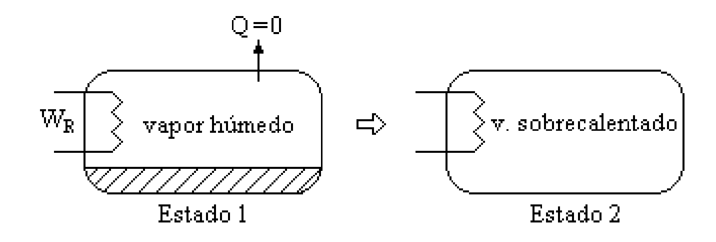
Las variaciones de entalpía son:

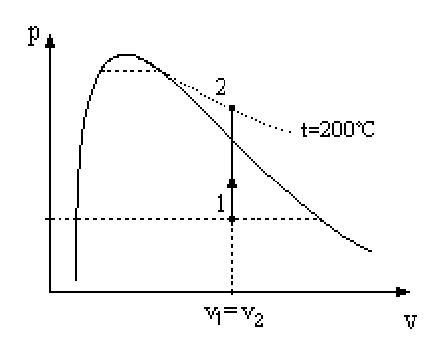
$$h_2 - h_1 = 2.799{,}5 - 1.665{,}07 = \boxed{1134{,}43 \frac{kJ}{kg}}$$

$$h_3 - h_2 = 1.825{,}84 - 2.799{,}5 = \boxed{-973{,}66 \frac{kJ}{kg}}$$

12.10.- Una mezcla bifásica de h2o, inicialmente a 1,0 mPa con un titulo del 90%, está contenido en un depósito rígido y bien aislado. La masa de H2O es de 2 kg. Una resistencia eléctrica en el depósito transfiere energía al agua con una potencia constante de 60 w. Determine el tiempo, en horas, cuando la temperatura en el depósito alcanza los 200 ºC.

Solución:





p_1 = 1 MPa=10 bar
x_1 = 0,9
t_2 = 200 ºC
m = 2 kg
E = 60 w

Se trata de un proceso a volumen constante, por ser un depósito rígido. Al estar aislado podemos suponer que es nula la transferencia de energía en forma de calor. Además el trabajo de expansión será cero por ser un proceso isócoro.

$$\left.\begin{array}{l} Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1 \\ W_{12} = W'_{12} - |W_{R12}| \end{array}\right\} \Rightarrow |W_{R12}| = U_2 - U_1 = m \cdot (u_2 - u_1)$$

Obtenemos de las tablas de vapor húmedo:

$$p_1 = 10 \text{ bar} \Rightarrow \begin{cases} u' = 761{,}68 \dfrac{kJ}{kg} & u'' = 2.583{,}6 \dfrac{kJ}{kg} \\ v' = 1{,}1273 \cdot 10^{-3} \dfrac{m^3}{kg} & v'' = 0{,}1944 \dfrac{m^3}{kg} \end{cases}$$

$$u_1 = u'_1 + x_1 \cdot (u''_1 - u'_1)$$

$$u_1 = 761{,}68 + 0{,}9 \cdot (2583{,}6 - 761{,}68) = 2.401{,}4 \frac{kJ}{kg}$$

$$v_1 = v'_1 + x_1 \cdot (v''_1 - v'_1)$$

$$v_1 = 1{,}127 \cdot 10^{-3} + 0{,}9 \cdot (0{,}1944 - 1{,}127 \cdot 10^{-3}) = 0{,}1750 \frac{m^3}{kg}$$

Como $v_1 = v_2 = 0{,}175\ m^3/kg$ y $t_2 = 200\ ºC$, localizamos entre dos valores el estado final, que corresponde a un vapor sobrecalentado ya que $v''_{200\ ºC} < v_2$.

$$p = 10bar \quad \Rightarrow \mathrm{v} = 0{,}2060 \frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{kg}} \qquad u = 2.621{,}9 \frac{kJ}{kg}$$

$$p_2 bar \quad \Rightarrow \mathrm{v_2} = 0{,}175 \frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{kg}} \qquad u_2 \frac{kJ}{kg} \qquad \mathrm{t} = 200\,^{\circ}\mathrm{C}$$

$$p = 15bar \quad \Rightarrow \mathrm{v} = 0{,}1325 \frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{kg}} \qquad u = 2.598{,}1 \frac{kJ}{kg}$$

$$\begin{cases} (10 - 15) & \rightarrow (0{,}206 - 0{,}1325) \\ (p_2 - 15) & \rightarrow (0{,}175 - 0{,}1325) \end{cases} \qquad \Rightarrow \mathrm{p_2} = 12{,}1\ \mathrm{bar}$$

$$\begin{cases} (10 - 15) & \rightarrow (2.621{,}9 - 2.598{,}1) \\ (12{,}1 - 15) & \rightarrow (\mathrm{u}_2 - 2.598{,}1{,}5) \end{cases} \qquad \Rightarrow \mathrm{u}_2 = 2.611{,}86 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg}}$$

Sustituyendo en la ecuación inicial:

$$|\mathrm{W_{R12}}| = \mathrm{m} \cdot (\mathrm{u_2} - \mathrm{u_1}) = 2 \cdot (2.611{,}86 - 2.401{,}4) = 420{,}9\mathrm{kJ}$$

Por lo tanto para llevar los 2 kg de h2o del estado inicial al final es necesario suministrar 420,9 kJ de energía al sistema. Como la resistencia que se dispone es de 60 w, el tiempo necesario será:

$$t = \frac{|W_{R12}|}{60w} = \frac{420{,}9 \cdot 10^{-3}}{60} \cdot \frac{1}{3.600} = 1{,}948 \approx \boxed{1{,}95h}$$

12.11.- Un depósito cilindro-pistón contiene una mezcla bifásica líquido-vapor de H_2O inicialmente a 500 kPa con un titulo del 98%. Se produce una expansión a un estado donde la presión es de 150 kPa. Durante el proceso la presión y el volumen especifico están relacionados por $p \cdot v = cte.$ Para el agua determinar las transferencias de calor y trabajo por unidad de masa en kJ/kg.

Solución:

$$p_1 = 500 \text{ kPa} = 5\text{bar} \xrightarrow{p.v = cte} p_2 = 1{,}50 \text{ kPa} = 1{,}5 \text{ bar}$$

$x_1 = 0{,}98$

Calculamos en primer lugar el trabajo:

$$W_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = \int_1^2 c \cdot \frac{dv}{v} = c \cdot \ln\frac{v_2}{v_1} = p_1 \cdot v_1 \cdot \ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$v_1 = v'_1 + x_1 \cdot (v''_1 - v'_1)$$

$$v_1 = 1{,}0926 \cdot 10^{-3} + 0{,}98 \cdot (0{,}3749 - 1{,}0926 \cdot 10^{-3}) = 0{,}36740 \frac{m^3}{kg}$$

Como la relación es $p \cdot v = cte.$:

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \quad \Rightarrow v_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot v_1 = \frac{5}{1{,}5} \cdot 0{,}3674 = 1{,}2247 \frac{m^3}{kg}$$

$$c = p_1 \cdot v_1 = 5 \cdot 0{,}3674 \cdot 10^2 = 183{,}71 \frac{kJ}{kg}$$

Sustituyendo:

$$W_{12} = p_1 \cdot v_1 \cdot \ln\frac{v_2}{v_1} = 183{,}71 \cdot \ln\frac{1{,}2247}{0{,}3674} = \boxed{221{,}184 \frac{kJ}{kg}}$$

Para calcular el calor aplicamos el Primer Principio de la Termodinámica:

$$q_{12} = w_{12} + u_2 - u_1$$

$$u_1 = u'_1 + x_1 \cdot (u''_1 - u'_1)$$

$$u_1 = 639{,}68 + 0{,}98 \cdot (2561{,}2 - 639{,}68) = 2.522{,}76 \frac{kJ}{kg}$$

Para calcular u_2, sabemos que en el estado final 2, tenemos vapor sobrecalentado ya que $v''_{1,5bar} < v_2$. El estado final está comprendido entre los valores, para una presión p =1,5 bar:

$$t = 120\ ^oC \quad \Rightarrow \quad v = 1{,}188\,\frac{m^3}{kg} \qquad u = 2.533{,}3\,\frac{kJ}{kg}$$

$$t = 160\ ^oC \quad \Rightarrow \quad v = 1{,}317\,\frac{m^3}{kg} \qquad u = 2.595{,}2\,\frac{kJ}{kg}$$

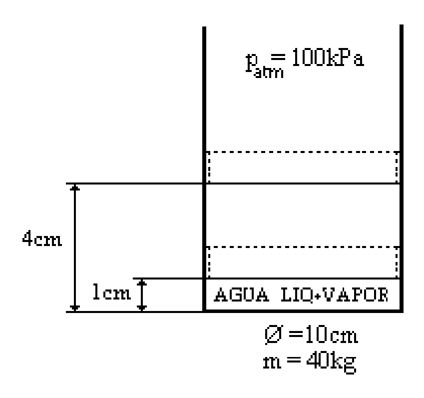
$$\begin{cases}(160\text{-}120) \rightarrow (1{,}317\text{-}1{,}188)\\ (t-120) \rightarrow (1{,}2247\text{-}1{,}188)\end{cases} \Rightarrow t = 131{,}39\ ^oC$$

$$\begin{cases}(160\text{-}120) \rightarrow (2.595\text{-}2.533)\\ (131{,}39-120) \rightarrow (u_2\text{-}2.533{,}3)\end{cases} \Rightarrow u_2 = 2.550{,}93\,\frac{kJ}{kg}$$

Sustituyendo:

$$q_{12} = w_{12} + u_2 - u_1 = 221{,}184 + 2.550{,}93 - 2.522{,}76 = \boxed{249{,}34\,\frac{kJ}{kg}}$$

12.12.- Una mezcla bifásica líquido-vapor de H_2O con un titulo inicial del 25%, está contenido en un dispositivo cilindro-pistón como se muestra en la figura. La masa del pistón es de 40 kg y su diámetro es 10 cm. La presión atmosférica del entorno es de 1 bar. las posiciones inicial y final del pistón se ven en el diagrama. Cuando el agua se calienta, la presión en el interior del cilindro permanece constante hasta que el pistón golpea los topes. La transferencia de calor al agua continua hasta que su presión es de 3 bar. El rozamiento entre el pistón y la pared del cilindro es despreciable.
Determinar la cantidad total de calor transferido en julios siendo g =9,81 m/s^2



Solución:

$$1 \xrightarrow{\text{Isóbaro}} 2 \xrightarrow{\text{Isócoro}} 3$$

$x_1 = 0{,}25$ $\qquad\qquad$ $p_3 = 3\text{bar}$

Se trata de un proceso isóbaro hasta que el pistón roza en los topes y de otro proceso isócoro hasta el estado final. Para determinar el estado inicial, calculamos la presión del sistema que será la que ejerza el pistón y la presión atmosférica:

$$p_1 = p_{atm} + \frac{m \cdot g}{A} = 1 + \frac{40 \cdot 9{,}81}{\frac{\pi}{4} \cdot 0{,}1^2} \cdot 10^{-5} = 1{,}499 \approx 1{,}5\text{bar}$$

Para calcular el calor total, dividimos en dos procesos:

$$\left.\begin{array}{l} Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1 \\ Q_{23} - W_{23} = U_3 - U_2 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad Q = Q_{12} + Q_{23} = U_3 - U_1 + W_{12} + W_{23}$$

Como W_{23}=0

$$Q = U_3 - U_1 + W_{12} = m \cdot (u_3 - u_1) + W_{12}$$

Calculamos el trabajo de expansión del proceso 1-2:

$$W_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot (l_2 - l_1)$$

$$W_{12} = 1{,}5 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 0{,}1^2 \cdot (4 - 1) \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = 0{,}0353 kJ = 35{,}3 J$$

Por otro lado la energía interna será:

$$u_1 = u'_1 + x_1 \cdot (u''_1 - u'_1)$$

$$u_1 = 466{,}94 + 0{,}25 \cdot (2.519{,}7 - 466{,}94) = 980{,}13 \frac{kJ}{kg}$$

Para determinar u_3 es necesario saber en que estado se encuentra el vapor. Como $v_2 = v_3$, calculamos v_2 y luego determinamos si v''_{3bar} es mayor o menor que v_3.

$$v_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{V_2}{\frac{V_1}{v_1}} = \frac{V_2}{V_1} \cdot v_1 = \frac{l_1}{l_2} \cdot v_1 = \frac{4}{1} \cdot 0{,}2905 = 1{,}1621584 \frac{m^3}{kg}$$

$$v_1 = v'_1 + x_1 \cdot (v''_1 - v'_1)$$

$$v_1 = 1{,}0528 \cdot 10^{-3} + 0{,}250 \cdot (1{,}159 - 1{,}0528 \cdot 10^{-3}) = 0{,}2905 \frac{m^3}{kg}$$

como $v_3 = v_2 = 1{,}1621584 > v''_{3bar}$, se trata de vapor sobrecalentado.

Determinamos la temperatura final t3.El estado final está comprendido entre los valores, para una presión p= 3 bar:

$$t = 440\ {}^oC \quad \Rightarrow \quad v = 1{,}094 \frac{m^3}{kg} \qquad u = 3.030{,}6 \frac{kJ}{kg}$$

$$t_3 \quad \Rightarrow \quad v_3 = 1{,}1621584 \frac{m^3}{kg} \qquad u_3$$

$$t = 500\ {}^oC \quad \Rightarrow \quad v = 1{,}187 \frac{m^3}{kg} \qquad u = 3.180 \frac{kJ}{kg}$$

$$\begin{cases} 1{,}187 - 1{,}094 & \rightarrow 500 - 440 \\ 1{,}1621584 - 1{,}094 & \rightarrow t_3 - 440 \end{cases} \Rightarrow t_3 = 483{,}97^o C$$

$$\begin{cases} 3.130 - 3.030{,}6 & \rightarrow 500 - 440 \\ u_3 - 3.030 & \rightarrow 483{,}97 - 440 \end{cases} \Rightarrow u_3 = 3.103{,}44 \frac{kJ}{kg}$$

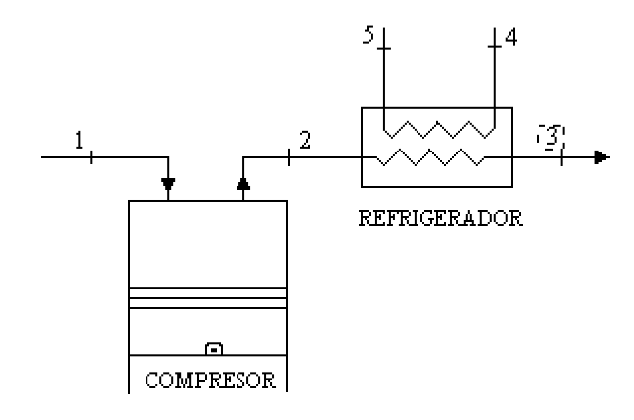
Calculamos la masa como:

$$\mathrm{m} = \frac{\mathrm{V_1}}{\mathrm{v_1}} = \frac{\frac{\pi}{4}\cdot \mathrm{D}^2 \cdot \mathrm{h_1}}{\mathrm{v_1}} = \frac{\frac{\pi}{4}\cdot 0{,}1^2 \cdot 0{,}01}{0{,}2905} = 2{,}7\cdot 10^{-4}\,\mathrm{kg}$$

Finalmente, sustituyendo:

$$\mathrm{Q} = m\cdot(u_3 - u_1) + W_{12} = 2{,}7\cdot 10^{-4}\cdot(3.103{,}44 - 980{,}13) + 35{,}3 = \boxed{609{,}35J}$$

12.13.- Un compresor adiabático desarrolla una potencia de 100 kw. El compresor comprime un flujo de aire de 0,5 kg/sg desde 1 atm y 15 ºC hasta 4 atm. En un refrigerador de aire se enfría el aire hasta 35 ºC. El agua de refrigeración entra a 15 ºC y 1 atm y sale a 22 ºC. Dibujar el diagrama de energías y exergías de la instalación.



Solución:

$\dot{W} = 100\,\text{kw}$

$\dot{m} = 0{,}5\,\text{kg/J}$

t_1 =15 ºC p_1 = 1 atm

p_2 = 4 atm

t_3 =35 ºC

t_4 =15 ºC p_4= 1atm

t_5 = 22 ºC

Calculamos la temperatura del agua después de la compresión:

$$\dot{W} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot c_{paire} \cdot (t_2 - t_1)\ \mathrm{t}_2 = \frac{\dot{\mathrm{W}}}{\dot{\mathrm{m}} \cdot \mathrm{c}_{\mathrm{paire}}} + \mathrm{t}_1 = 214{,}2\ ^{\circ}\mathrm{C}$$

El flujo de calor cedido por el aire al agua de refrigeración, será:

$$\dot{Q} = m \cdot c \cdot (t_3 - t_2) = 0{,}5 \cdot (35 - 214{,}2) = -89{,}96\,\text{kw}$$

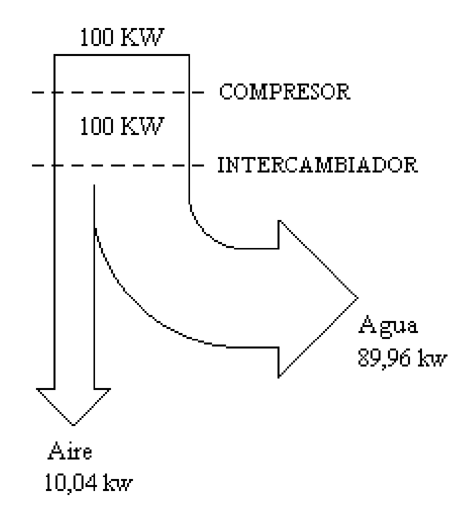
Por lo que el flujo másico de agua necesario será:

$$\dot{Q}_{agua} = -\dot{Q}_{aire}$$

$$\dot{m}_{agua} \cdot c_{agua} \cdot (t_5 - t_4) = 89{,}96$$

$$\dot{m}_{agua} = \frac{89{,}96}{4{,}19(22-15)} = 3{,}06 \text{ kg/sg}$$

* Diagrama energético:



De los 100 kw suministrados al compresor, 100kw pasan al aire ya comprimido. En el intercambiador 89,96 kw pasan al agua de enfriamiento y 10,04 kw se quedan en el aire.

La energía no se destruye, sino que se transfiere a los sistemas aire y agua.

Para construir el diagrama de exegías calculamos las exergías de todos los puntos.

$\dot{E}_1 = 0$ ya que está a la misma temperatura y presión que del ambiente (t = tu, p= pu)

$$\dot{E}_2 = H - H_u - T_u \cdot (S - S_u) = \dot{m} \cdot c_p \cdot (h - h_u) - T_u \cdot \left(\dot{m} \cdot cp \cdot \ln \frac{T_2}{T_u} - \dot{m} \cdot \frac{R}{M} \cdot \ln \frac{P_2}{P_u} \right)$$

$$= 0{,}5 \cdot 1{,}004 \cdot (214{,}2 - 15) - 288 \cdot \left(0{,}5 \cdot 1{,}004 \cdot \ln \frac{487{,}2}{288} - 0{,}5 \cdot \frac{8{,}314}{28{,}96} \cdot \ln \frac{4}{1} \right) = 81{,}3 \text{ kw}$$

$$\dot{E}_3 = 0{,}5 \cdot 1{,}004 \cdot (35 - 15) - 288 \cdot \left(0{,}5 \cdot 1{,}004 \cdot \ln \frac{308}{288} - 0{,}5 \cdot \frac{8{,}314}{28{,}96} \cdot \ln \frac{4}{1} \right) = 57{,}64 \text{ kw}$$

$$\dot{E}_5 = \dot{m}_{agua} \cdot \left[c_{pagua} \cdot (t_5 - t_u) - T_u \cdot \left(c_{pagua} \cdot \ln \frac{T_2}{T_u} \right) \right] =$$

$$= 3{,}06 \cdot \left[4{,}19 \cdot (22 - 15) - 288 \cdot \left(4{,}19 \cdot \ln \frac{295}{288} \right) \right] =$$

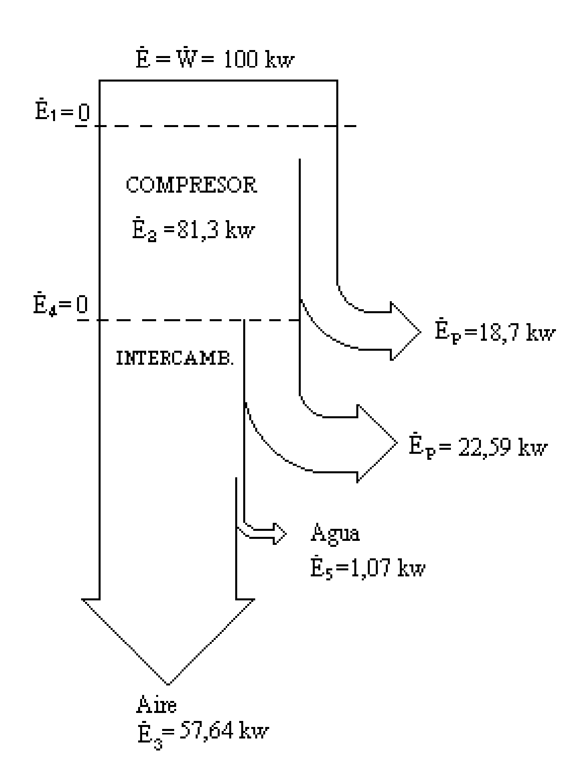
$$= 1{,}07 \text{ kw}$$

Calculamos cuál ha sido la destrucción de exergía en el compresor y en el intercambiador de calor:

$$\dot{E}_{p,compresor} = \dot{A}_t - \dot{E}_2 = 100 - 81{,}3 = 18{,}7 \text{ kw}$$

$$\dot{E}_{p,intercambiador} = (\dot{E}_2 - \dot{E}_3) - (\dot{E}_5 - \dot{E}_4) = (81{,}3 - 57{,}64) - (1{,}07 - 0) = 22{,}59 \text{ kw}$$

* Diagrama exergético:



Podemos calcular el grado de reversibilidad del proceso como:

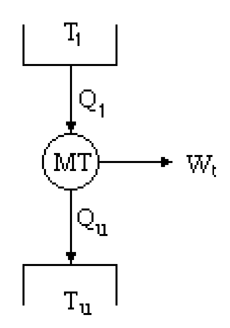
$$\varphi = \frac{E_{\text{útil}}}{E_{\text{empleada}}} = \frac{57{,}64}{100} = 0{,}5764$$

y del compresor:

$$\varphi = \frac{81{,}3}{100} = 0{,}813$$

12.14.- Un motor térmico trabaja entre una fuente de calor a 1.600 K y el medio ambiente a Tu = 293 K. El fluido, en su interior evoluciona reversiblemente (Wr = 0), según un ciclo cuyo rendimiento es del 62%. Medida la exergía recibida por el fluido, en 70 kJ por cada 100 kJ de calor recibido de la fuente, calcular:
1) La exergía destruida en la absorción de calor de la fuente.
2) La exergía destruida interiormente por el fluido.
3) La exergía destruida en la cesión de calor al medio ambiente.
4) El rendimiento exergético del ciclo y del motor

Solución:



T_1 = 1600 K
T_u = 293 K
Q_1 = 100 kJ
E_1 = 70 kJ
η = 62%

1) La energía destruida en la absorción de calor de la fuente T_1, será la diferencia entre el máximo trabajo o energía que se pueda obtener a partir de Q_1 y la exergía aprovechada por el fluido:

$$\Delta E_1 = Q_1 \cdot \left(\frac{T_1 - T_u}{T_1} \right) = 100 \cdot \left(\frac{1.600 - 293}{1.600} \right) = 81{,}68 \, \text{kJ}$$

La exergía destruida será:

$$E_p = \left| \quad E_1 \right| - \quad E_1' = \left| -81{,}68 \right| - 70 = \boxed{11{,}68 \; kJ}$$

2) Como se trata de un ciclo reversible:

$$\boxed{W_R = 0}$$

la exergía destruida por el fluido es nula.

3) La exergía destruida en la cesión de calor al ambiente será igual a la exergía recibida por el fluido menos la exergía obtenida en forma de trabajo y menos la exergía destruida por irreversibilidades internas que en este caso es cero.

$$W_t = Q_1 \cdot \quad _t = 100 \cdot 0{,}62 = 62 \; kJ$$

$$Ep = \quad p_1' - W_t = 70 - 62 = \boxed{8 \; kJ}$$

4)

$$\eta_{ciclo} = \frac{\eta_{t,real}}{\eta_{teorico}} = 1$$

$$\eta_{motor} = \frac{Wt}{\Delta E_1} = \frac{Q_1 \cdot \eta_t}{Q_1 \cdot \eta_c} = \frac{\eta_t}{\eta_c} = \frac{62}{81{,}68} = 0{,}759 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta = 75{,}9\%}$$

12.15.- El mismo motor del problema anterior funciona entre las mismas temperaturas y en las mismas condiciones, pero ahora Wr > 0, con lo que el fluido recorre un ciclo irreversible. Sabiendo que el rendimiento térmico del ciclo es ahora de 51%, calcular las mismas cuestiones y dibujar el diagrama exergético.

Solución:

1) La energía destruida en la absorción de calor de la fuente T_1, será la diferencia entre el máximo trabajo o energía que se pueda obtener a partir de Q_1 y la exergía aprovechada por el fluido:

$$\Delta E_1 = Q_1 \cdot \left(\frac{T_1 - T_u}{T_1} \right) = 100 \cdot \left(\frac{1.600 - 293}{1.600} \right) - 81,68 \text{ kJ}$$

La exergía destruida será:

$$E_p = \left| \quad E_1 \right| - \quad E_1' = \left| -81,68 \right| - 70 = \boxed{11,68\ kJ}$$

2) La exergía destruida por el fluido es la diferencia entre el trabajo reversible del ciclo reversible y el trabajo real del ciclo irreversible:

$$W_{t,rev} = Q_1 \cdot \eta_{t,rev} = 100 \cdot 0,62 = 62 \text{ kJ}$$

$$W_{t,real} = Q_1 \cdot \eta_{t,irrev} = 100 \cdot 0,51 = 51 \text{ kJ}$$

$$E_{p,fluido} = W_{t,revl} - W_{t,reall} = 62 - 51 = \boxed{11\ kJ}$$

3) La exergía destruida en la cesión de calor al ambiente será igual a la exergía recibida por el fluido menos la exergía obtenida en forma de trabajo y menos la exergía perdida por el fluido

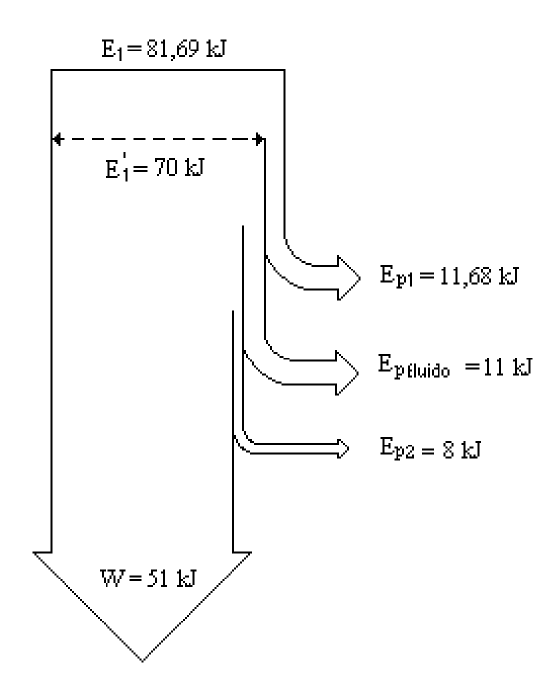
$$E_{p2} = \quad {}_1' - W_{real} - E_{pfluido} = 70\text{-}51\text{-}11 = \boxed{8\ kJ}$$

4)

$$\eta_{ciclo} = \frac{\eta_{t,real}}{\eta_{rever}} = \frac{0,51}{0,62} = 0,8225$$

$$\eta_{motor} = \frac{W_{treal}}{\Delta E_1} = \frac{Q_1 \cdot \eta_{treal}}{Q_1 \cdot \eta_c} = \frac{\eta_{treal}}{\eta_c} = \frac{0,51}{0,8168} = 0,624 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta = 62,4\%}$$

5) Diagrama de exergías:



CAPÍTULO XIII

Introducción a la Termoquímica.
Aplicaciones a la Combustión.

13.1. Realizado el análisis gravimétrico de un combustible liquido se encuentra que tiene una composición de 84 % de Carbono y 16 % de Hidrógeno. Se realiza la combustión de dicho combustible en el interior de un hogar y a continuación se efectúa el análisis volumétrico de los humos mediante un aparato de Orsat (en el aparato de Orsat, condensa prácticamente todo el vapor de agua contenido en los humos, por lo que el resultado del análisis viene referido a los humos secos). El resultado obtenido es el siguiente: 10 % de CO_2, 1% de CO, 5 % de O_2 Y 84 % de N_2
Siendo la composición molar del aire de 0,21 de O_2 Y 0,79 de N_2, determinar el coeficiente exceso de aire con el que se ha efectuado la Combustión.

Solución:

Efectuamos el estudio refiriéndolo a masas

$$1 \text{ kg de combustible } \begin{cases} \textit{0,84 kg de carbono} \\ \textit{0,16 kg de hidrógeno} \end{cases}$$

Llamamos

1 = kg aire / kg comb. N = kg aire seco / kg comb.

0,84 (kgC / kg comb.) + 0,16 (kgh / kg comb.) + 0,23·1 (kgO_2 / kg comb.) + 0,77·1 (kgN_2 / kg comb.) = 0,147 N (kgCO_2 / kg comb.) + 9,4x10^{-3}.N (kgCO / kg comb.) + 0,054.N (kgO_2 / kg comb.) + 0,789.N(kgN_2 / kg comb.) + 0,16x$\frac{18}{2}$ (kgH_2O / kg comb.)

Humos secos

Comp.	P_{mi}	x_i	x_i P_{mi}	y_i= x_i $P_{mi}P_m$
CO_2	44	10	4,4	0,147
CO	28	1	0,128	9,4x10^{-3}
O_2	32	5	1,6	0,054
N_2	28	84	23,52	0,789

P_m= 29,8 kg / mol

Masa de C: $0{,}84 = \frac{0{,}147.N}{44}12 + \frac{9{,}4\times10^{-3}.N}{28}12$ $\qquad N = 19{,}03$

Masa de n: 0,77 *l* = 0,789 N $\qquad$ *l* = 19,51

Masa de O: $0{,}23l = \frac{0{,}147N}{44}32 + \frac{9{,}4\times10^{-3}N}{28}16 + 0{,}054N + \frac{0{,}12\times9}{18}16$

Sustituyendo los valores obtenidos para l y N comprobamos que efectivamente se satisface esta igualdad

$$O_{min} = \frac{0{,}84}{12}32 + \frac{0{,}16}{2}16 = 3{,}52 \text{ kgO}_2 \text{ / kg comb.}$$

$$l_{min} = \frac{1}{0,23} 3,52 = 15,30 \text{ kg aire / kg comb.} \qquad m = \frac{l}{l_{min}} = \frac{19,51}{15,30} = \boxed{1,27}$$

Efectuamos el estudio refiriéndolo a moles

1 kg: $\frac{0,84}{12}$ kmol C; $\frac{0,16}{2}$ kmol H_2

l' kmol aire / kg comb. N' kmol aire / kg comb.

$\frac{0,84}{12}$ kmol C / kg comb. + $\frac{0,16}{2}$ kmol H_2 / kg comb. + 0,21.*l'* kmol O_2 / kg comb. + 0,79.*l'* kmol N_2 / kg comb. = 0,10x N' kmol CO_2 / kg comb.+ 0,01 N' kmol CO / kg comb. + 0,05 N kmol O_2 / kg comb. + 0,84.N' kmol N_2 / kg comb. + $\frac{0,16}{2}$ kmol H_2O / kg comb.

Balance de C:

$\frac{0,84}{12}$ = 0,10 x N' + 0,01 N' :N' = 0,636 kmol aire seco / kg comb.

Balance de N2:

0,79.*l'* = 0,84 N' :*l'* = 0,676 kmol aire / kg comb.

Balance de O_2:

0,21.*l'* = 0,10 N' + $\frac{0,01N'}{2}$ + 0,05 N' + $\frac{0,16}{4}$ (efectivamente se satisface)

Consumo mínimo kmol O_2 / Kg comb.

$$\frac{0,84}{12} + \frac{0,16}{2} \cdot \frac{1}{2} = 0,11$$

$$l'_{min} (\text{kmol aire / kg comb.}) = \frac{0,11}{0,21} = 0,524$$

$$m = \frac{l'}{l'_{min}} = \frac{0,676}{0,524} = \boxed{1,29}$$

Nota: El pequeño error respecto al resultado anterior es fundamentalmente debido al redondeo en los valores utilizados en las masas moleculares.

13.2. Realizado el análisis gravimétrico de un carbón se obtuvo el siguiente resultado: 51,7 % de C, 4 % de h, 0,6 % de s, 20,7 % de O, 1 % de n y 16 % de w (humedad y agua combinada y 6 % de a cenizas).
Determinar la masa de aire utilizada en la combustión de 1 t de dicho carbón, así como la masa de los humos resultantes y su composición en fracciones molares en los dos casos siguientes:
1) Combustión completa y con un coeficiente de exceso de aire m = 1,3
2) Combustión con el mismo coeficiente de exceso de aire, pero sólo el 80 % del carbono se oxida completamente.

Solución:

1)

Comp.	Reacciones	Consumo de O_2 mol O_2 / kg comb.	Prod. de la comb. mol / kg comb.					
			CO_2	H_2O	SO_2	N_2	O_2	ceniz(kg)
c = 51,7	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\frac{517}{12} = 43{,}08$	43,08					
h = 4	$H_2 + ½\, O_2 \rightarrow H_2O$	$\frac{40}{2} \cdot \frac{1}{2} = 10$		20				
s = 0,6	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	$\frac{6}{32} = 0{,}19$			0,19			
o = 20,7		$-\frac{207}{32} = -6{,}47$						
n = 1						0,36		
w = 16				8,89				
a = 6								0,06
del aire						0,79 l=228,88	14,04	
		46,8	43,8	28,89	0,19	229,24	14,04	

$(O_2)_{min}$ = 46,8 mol / kg comb.

$l_{min} = \frac{46{,}8}{0{,}21} = 222{,}86$ mol aire / kg comb.

m = 1,3

$l = m\, l_{min}$ = 289,72 mol aire / kg comb.

1 t ➔ 289,72 kmol aire = **8372,9 kg**

Masa de humos

Humos

Comp.	N_i	x_i%
CO_2	43,08	13,15
H_2O	28,89	9,16
SO_2	0,19	0,06
N_2	229,24	72,67
O_2	14,04	4,46
	315,44	

2) $C + ½ O_2 \rightarrow CO$

Humos

Comp.	N_i	x_i%
CO_2	43,08x0,8 = 34,46	10,78
CO	43,08x0,2 = 8,62	2,69
H_2O	28,81	9,03
O_2	$14{,}04 + \frac{8{,}62}{2} = 18{,}35$	5,74
N_2	229,24	71,68
SO_2	0,19	0,07

N = 319,75

13.3. Efectuada la combustión, a la presión de 1,2 bar, de un combustible líquido del que se sabe que en su composición intervienen solamente carbono e hidrógeno, se procede a enfriar los humos resultantes, observándose que el vapor de agua comienza a condensar cuando la temperatura ha descendido a 50ºC. A continuación se realiza el análisis volumétrico de los humos mediante un aparato de Orsat, obteniéndose los resultados siguientes: 9,3 % de CO_2 , 30,3 % de O_2 y 60,4 % de N_2.
Siendo la composición del aire de fracciones molares de 0,21 de O_2 y 0,79 de N_2, determinar las presiones parciales de cada uno de los componentes de los humos y así mismo hallar la proporción en masa que hay de carbono e hidrógeno en el combustible.

Solución:

1) P_s(50 ºC) = 0,123 bar (de las tablas del agua saturada)

$$P_{H_2O} = 0{,}123 = x_{H_2O} p \qquad x_{H_2O} = \frac{0{,}123}{1{,}2} = 0{,}103$$

$$N_{H_2O} = 0{,}103\,N = 0{,}103\left(N_{H_2O} + N_{CO_2} + N_{O_2} + N_{N_2}\right) = 0{,}103\,N_{H_2O} + 0{,}103\,N_{hs}$$

$$N_{H_2O} = 0115\,N_{hs}$$

$$N_h = N_{hs} + N_{H_2O} = N_{hs} + 0{,}115\,N_{hs} = 1{,}115\,N_{hs}$$

$$P_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{N_h} p = \frac{N_{CO_2}}{N_{hs}} \cdot \frac{N_{hs}}{N_h} p = \frac{0{,}093}{1{,}115} 112 \cdot 10^3 = \boxed{100{,}1\text{ mbar}}$$

$$P_{N_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\left(100{,}1 + 326 + 123{,}3\right) = \boxed{650{,}6\text{ mbar}}$$

o también

$$P_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_{hs}} \cdot \frac{N_{hs}}{N_h} p = \frac{0{,}604}{1{,}115} \cdot 1{,}2 \cdot 10^3 = 650{,}6\text{ mbar}$$

Cálculo de la composición gravimétrica

$$\frac{y}{12}(c) + \frac{1-y}{2}(H_2) + 0{,}21 \cdot l(O_2) + 0{,}79 \cdot l(N_2) = 0{,}123 \cdot N(H_2O) + 0{,}1001 \cdot N(CO_2) +$$
$$+ 0{,}326 \cdot N(O_2) + 0{,}6506 \cdot N(N_2)$$

siendo *l* = kmol aire / kg comb. y N = kmol humos / kg comb.

$$\left.\begin{aligned} c:&\quad \frac{y}{12} = 1{,}001\,N \\ H_2:&\quad \frac{1-y}{2} = 0{,}123\,N \end{aligned}\right\} \qquad 6\frac{1-y}{y} = \frac{0{,}123}{0{,}1001} \qquad y = 0{,}83$$

Por tanto, el $\boxed{83\ \%}$ es carbono y el $\boxed{17\ \%}$ hidrógeno (en masa).

13.4. Sea la reacción química

$$\gamma_A^A + \gamma_B^B \Rightarrow \gamma_C^C$$

en la que A,B y C son gases ideales.

Expresar la entalpía de reacción a la temperatura T en función de la entalpía de formación en condiciones estándar de A, B, y C de sus capacidades técnicas especificas c_p y de sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Representar sobre un diagrama entropía - temperatura dicha entalpía de reacción en los dos casos, cuando la reacción es exotérmica y cuando es endotérmica.

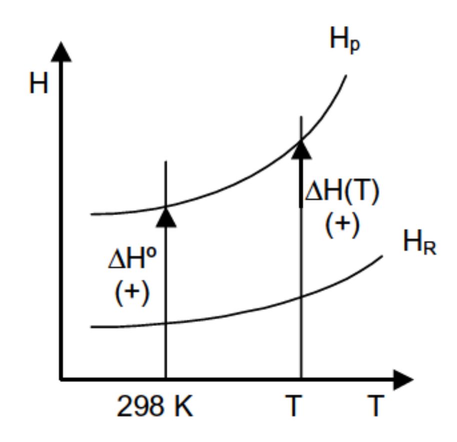
$$\gamma_A^A + \gamma_B^B \Rightarrow \gamma_C^C$$

$$\left.\begin{array}{l} h_C^{\circ} = \Delta h_{fC}^{\circ} \\ h_A^{\circ} = \Delta h_{fA}^{\circ} \\ h_B^{\circ} = \Delta h_{fB}^{\circ} \end{array}\right\} \qquad \Delta H^{\circ} = \gamma_C \Delta h_{fC}^{\circ} - \left(\gamma \Delta h_{fA}^{\circ} + \gamma_B \Delta h_{fB}^{\circ}\right)$$

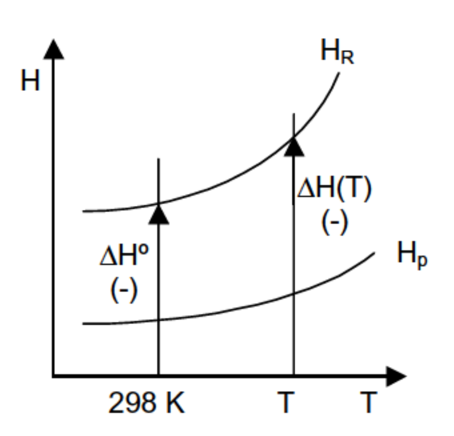
$$\Delta H(T) = \Delta H^{\circ} + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \gamma_C c_{pC} - \gamma_A c_{pA} - \gamma_B c_{pB} \qquad \text{donde} \quad c_{pi} = c_{pi}(T)$$

$$\Delta H(T) = \Delta H^{\circ} + \int_{T_0}^{T} \gamma_C c_{pC} - \gamma_A c_{pA} - \gamma_B c_{pB}$$



ENDOTÉRMICA



EXOTÉRMICA

13.5. Utilizando las tablas de entalpía normal de combustión y teniendo en cuenta las leyes de Hess y Lavoisier, determinar la entalpía normal de reacción de las siguientes reacciones

(1) C (graf) + 2 H_2 (g) ➔ CH_4 (g)

(2) C (graf) + CO_2 (g) ➔ 2 CO_2 (g)

(3) CO (g) + 2 H_2 (g) ➔ CH_3OH (g)

Así mismo, conociendo la entalpía normal de combustión del C y CO y la entalpía normal de las reacciones siguientes:

(4) Fe_2O_3 (s) + 3 C (graf) ➔ 2 Fe (s) + 3 CO (g) ΔH^o = 117,3 kcal

(5) FeO (s) + C (graf) ➔ Fe (s) + CO (g) ΔH^o = 37,3 kcal

determinar las entalpías normales de formación del FeO (s) y del FeO_3 (s).

Solución:

1)

$$\left.\begin{array}{l}(\mathrm{I})\,\mathrm{C}(\mathrm{s})+\mathrm{O_2}(\mathrm{g})\Rightarrow \mathrm{CO_2}\,(\mathrm{g})\\ (\mathrm{II})\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{g})+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}\,(\mathrm{g})\Rightarrow \mathrm{H_2O}\,(\mathrm{g})\\ (\mathrm{III})\,\mathrm{CH_4}\,(\mathrm{g})=2\mathrm{O_2}\,(\mathrm{g})\Rightarrow \mathrm{CO_2}\,(\mathrm{g})+2\,\mathrm{H_2O}\,(\mathrm{l})\end{array}\right\}\ (1)=(\mathrm{I})+2(\mathrm{II})\text{-}(\mathrm{III})$$

$$\Delta H_1^{\circ}=\Delta H_I^{\circ}+2\Delta H_{II}^{\circ}-\Delta H_{III}^{\circ}=\Delta h_{C,C}^{\circ}+2\Delta h_{C,H_2}-\Delta h_{C,CH_4}^{\circ}=-393{,}52+2(-285{,}89)-$$
$$-(-890{,}33)=\boxed{-74{,}85\ \mathrm{kJ}}$$

2)

$$(\mathrm{I})\,\mathrm{C}(\mathrm{s})+\mathrm{O_2}\,(\mathrm{g})\Rightarrow \mathrm{CO_2}\,(\mathrm{g})$$
$$(\mathrm{II})\,\mathrm{CO}(\mathrm{g})+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}\,(\mathrm{g})\Rightarrow \mathrm{CO_2}\,(\mathrm{g})$$
$$(2)=(\mathrm{I})-2(\mathrm{II});\quad \Delta H_2^{\circ}=\Delta H_I^{\circ}-2\Delta H_{II}^{\circ}=\Delta h_{C,C}^{\circ}-2\Delta h_{C,CO}^{\circ}=$$
$$=-393{,}52-(282{,}99)2=\boxed{172{,}46\ \mathrm{hJ}}$$

3)

$$(\mathrm{I})\,\mathrm{CO}+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}\Rightarrow \mathrm{CO_2}$$
$$(\mathrm{II})\,\mathrm{H_2}+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}\Rightarrow \mathrm{H_2O}$$
$$(\mathrm{III})\,\mathrm{CH_3OH}\,(\mathrm{l})+\tfrac{3}{2}\mathrm{O_2}\Rightarrow \mathrm{CO_2}+2\mathrm{H_2O}$$
$$(3)=(\mathrm{I})+2(\mathrm{II})-(\mathrm{III})$$
$$\Delta H_3^{\circ}=\Delta h_{C,CO}^{\circ}+2\Delta h_{C,CH_3O_4}^{\circ}=-282{,}99+2(-285{,}83)-(-173{,}65\times 4{,}18)=\boxed{-128{,}73\ \mathrm{kJ}}$$

4) Reacciones de formación (4) y (5)

4) Fe (s) + ½ O_2 (g) ➔ FeO (s)

5) 2 Fe (s) + 3/2 O_2 (g) Fe_2O_3

(I) Fe_2O_3 + 3C ➔ 2 Fe + 3CO (g)

(II) F_{CC} (O) + C (s) ➔ F_c (S) + CO (g)

(III) C + O_2 ➔ CO_2

(IV) CO + ½ O_2 ➔ CO_2

(4) = - (II) + (III) – (IV)

$$\Delta H_4^{\circ}=-\Delta H_{II}^{\circ}+\Delta H_{III}^{\circ}-\Delta H_{IV}^{\circ}=-37{,}3\times 4{,}18+(393{,}52)-(-282{,}99)=\boxed{-266{,}44\ \mathrm{kJ}}$$

5) (5) = - (I) + 3 (III – 3 IV) = - 117,3x4,18+ 3(-393,52) – 3 (-282,99) = $\boxed{-821{,}9\ \mathrm{kJ}}$

13.6. Un gas de horno alto tiene la siguiente composición en tanto por ciento es volumen: 4 % de H_2, 28 % de CO, 8 % de CO_2 Y 60 % de N_2. Se pregunta:

1) Determinar el Poder Calorífico Superior y el Poder Calorífico Inferior de dicho gas.
2) La entalpía de reacción y energía interna de reacción a - 5 ºC de la sección de combustión completa del H_2 (g)
3) La entropía de reacción, estándar y a - 5 ºC para la misma reacción de la pregunta anterior.

Entalpías de formación			Entropías absolutas	
	$\Delta h_f^\circ (kcal/mol)$			$s^\circ (kcal/kmol.K)$
H_2O (l)	-68,32		H_2 (g)	31,23
H_2O (g)	-57,80		C_2 (g)	49,05
CO_2 (g)	-94,05		H_2O (g)	16,72

1)

$$(I)\ H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \Rightarrow H_2O(l)$$

$$(II) CO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \Rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta H_I^\circ = \Delta h^\circ_{f,H_2o(l)} = -68,32 \text{ kcal / mcl}$$

$$\Delta H_{II}^\circ = \Delta h^\circ_{f,CO_2} - \Delta h^\circ_{f,CO} = -94,05 \text{ kcal / mol} - (-26,42 \text{ kcal / mol}) = -67,67 \text{ kcal / mol}$$

$$-PCS = 0,04\Delta H_I^\circ + 0,28\Delta H_{II}^\circ = 0,04(-68,32) + 0,28(67,67) = -21,68 \text{ kcal / mol}$$

$$\boxed{PCS = 21,68 \text{ kcal / mol}}$$

$$PCI = PCS + 0,04\left(\Delta h^\circ_{f,H_2O(l)} - \Delta h^\circ_{f,H_2O(g)}\right) = PCS + 0,04(-68,32 - (-57,80))$$

$$\boxed{PCI = 21,26 \text{ kcal / mol}}$$

2)

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \Rightarrow H_2O(s)$$

$$(1 \text{ atm}, -5\,^\circ C) \qquad (1 \text{ atm}, -5\,^\circ C)$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T} \frac{d \cdot \Delta K^\circ}{dT} dT$$

$$\frac{d \cdot \Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ \quad \text{(si no hay transiciones de fase)}$$

$$\Delta H_{-5}^\circ = \Delta H_{25}^\circ + \left(h_{H_2O,-5} - h_{H_2O,25}\right) - \tfrac{1}{2}\left(h_{O_2,25} - h_{C_2,5}\right) - \left(h_{H_2,25} - h_{H_2,-5}\right) =$$

$$= -68,32 - \left[\int_0^{25} c^\circ_{P_{H_2O(l)}} dT + r_f + \int_{-5}^{0} c^\circ_{P_{H_2O(s)}} dT - \tfrac{1}{2}\int_{-5}^{25} c^\circ_{P_{O_2}} dT - \int_{-5}^{25} c^\circ_{P_{H_2}} dT\right]$$

$$c^\circ_{P_{H_2O(l)}} \cong 1 \text{ kcal / kg.grd} = 18\times10^{-3} \text{ kcal / mol.grd}$$

$$c^\circ_{P_{H_2O(s)}} = 0,49 \text{ kcal / kg.grd} = 8,82\times10^{-3} \text{ kcal /mol.grd}$$

$$r_f = 80 \text{ kcal / kg} = 1,44 \text{ kcal / mol}$$

$$c^\circ_{P_{O_2}} = 6,085 + 0,363\times10^{-2} T \qquad (\text{cal / mol.grd})$$

$$c^\circ_{P_{H_2}} = 0,952 - 0,046\times10^{-2} T \qquad (\text{cal / mol.grd})$$

$$\Delta H^{\circ}_{-5}+68{,}32=\left(18\cdot 10^{-3}\times 25+1{,}44+8{,}82\times 10^{-3}\times 5\right)-\tfrac{1}{2}\left(6{,}085\times 25+\frac{0{,}363\times 10^{-2}}{2}\cdot\right.$$

$$\left.\cdot\left(298^2-268^2\right)\right)\cdot 10^{-3}-\left(6{,}952\times 25-0{,}046\times 10^{-2}\left(298^2-268^2\right)\right)\cdot 10^{-3}=\boxed{-2{,}19\ \mathrm{kcal/mol}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{-5}=\Delta H^{\circ}_{-5}-p^{\circ}\Delta v^{\circ}=\Delta H^{\circ}_{-5}-p^{\circ}\left(-\tfrac{3}{2}\cdot\frac{RT^{\circ}}{p^{\circ}}\right)=\Delta H^{\circ}_{-5}+\tfrac{3}{2}RT^{\circ}=$$

$$=-70{,}71+\frac{3}{2}\cdot\frac{8{,}31}{4{,}18}\cdot 10^{-3}\times 268=\boxed{-69{,}71\ \mathrm{kcal/mol}}$$

3)

$$H_2(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g)\Rightarrow H_2O\,(l)$$

$$(1\ \mathrm{atm},25\,^{\circ}C)\quad(1\ \mathrm{atm},25\,^{\circ}C)\quad(1\ \mathrm{atm},25\,^{\circ}C)$$

$$\Delta S^{\circ}=s^{\circ}_{H_2O(l)}-\tfrac{1}{2}s^{\circ}_{O_2(g)}-s^{\circ}_{H_2(g)}$$

Utilizando las tablas de entropías estándar absolutas se tiene

$$\Delta S^{\circ}_T=\Delta S^{\circ}_{T_1}+\int_{T_1}^{T}\frac{d\Delta S^{\circ}}{dT}dT=\Delta S^{\circ}_{T_1}+\int_{T_1}^{T}\frac{\Delta c^{\circ}_P}{T}dT$$ (válido si no hay transiciones de fase)

$$\Delta S^{\circ}_{-5}=\Delta S^{\circ}-\left(s_{H_2O,25}-s_{H_2O,-5}\right)+\tfrac{1}{2}\left(s_{O_2,25}-s_{O_2,25}\right)+\left(s_{H_2,25}-s_{H_2,25}\right)=$$

$$=\Delta S^{\circ}-\left[\int_{273}^{298}\frac{P_{H_2O(l)}}{T}dT+\frac{r_f(273)}{273}+\int_{268}^{273}\frac{c^{\circ}_{H_2O(s)}}{T}dT\right]+\tfrac{1}{2}\int_{268}^{298}\frac{c_{P_{O_2}}}{T}dT+\int_{268}^{298}\frac{c_{P_{H_2}}}{T}dT$$

$$\Delta S^{\circ}_{-5}=-39{,}03-\left(18\cdot 10^{-3}\ln\frac{298}{273}+\frac{1{,}44}{273}+8{,}82\cdot 10^{-3}\ln\frac{273}{8}\right)10^3+$$

$$+\tfrac{1}{2}\left(6{,}085\ln\frac{298}{268}+0{,}363\cdot 10^{2}\cdot 30\right)+\left(6{,}952\ln\frac{298}{268}-0{,}046\cdot 10^{-2}\cdot 30\right)=$$

$$=\boxed{-44{,}94\ \mathrm{kcal/kmol.grd}}$$

13.7. En un cámara de combustión se produce la combustión completa de un caudal de 1 m^3/s de CO con un caudal de aire tal que el coeficiente de exceso es de 1,20. A la entrada de la cámara, tanto el aire como el CO se encuentran a la temperatura de 400 K y a una presión de 1,2 bar, siendo la temperatura de los humos a la salida de 1000 K.

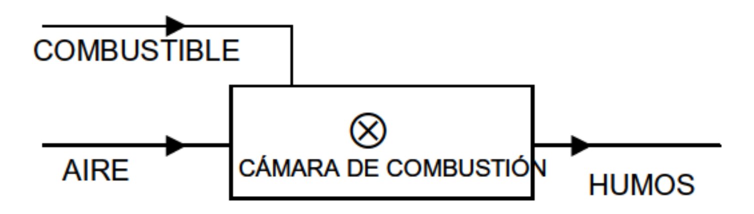
Siendo la composición del aire en fracciones molares de 0,21 de O_2 y 0,79 de N_2, y considerando despreciables las variaciones de energía cinética y potencial, determinar el calor intercambiado a través de las paredes de la cámara de combustión por unidad de tiempo.

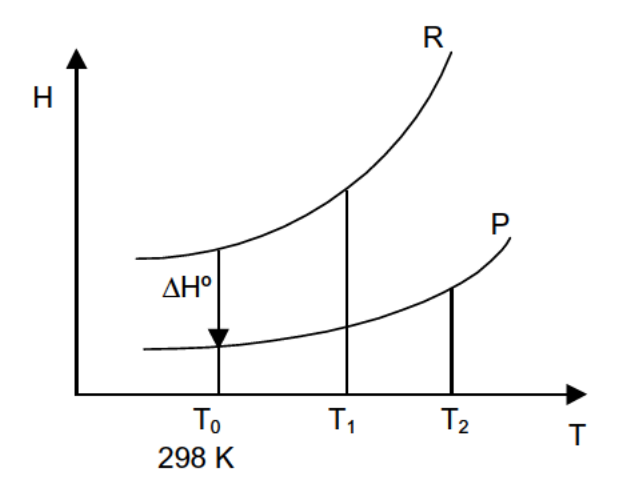
$$\overline{c_p}\ (J/K.mol) = a + bT + cT^2$$

Entre 300 K y 1000 K

	a	$bx10^2$	$cx10^3$
CO	30,83	1,34	3,06
O_2	30,16	-1,56	5,90
CO_2	19,94	7,25	-5,49
N_2	30,50	-1100	1,93

	$\Delta h_f^o\ (kJ/mol)$
CO (g)	-110,597
CO_2 (g)	-393,776





Reacción de combustión

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \Rightarrow CO_2(g)$$

$$l_{min} = \frac{0,5}{0,21} = 2,381\ \text{mol aire / mol CO}$$

$$m = \frac{1}{l_{min}};$$
$$l = 1{,}2 \times 2{,}381 = 2{,}857 \text{ mol aire / mol CO}$$

Sustancias reacción — Gases de la comb.

Nº de moles / mol de CO — Nº de moles / mol de CO

$$R\begin{cases} CO(g) & 1 \\ O_2(g) & 0{,}6 \\ N_2(g) & 0{,}79.1 = 2{,}257 \end{cases} \qquad P\begin{cases} CO_2(g) & 1 \\ O_2(g) & 0{,}21 \cdot l_{min}(m-1) = 0{,}1 \\ N_2(g) & 0{,}79.1 = 2{,}257 \end{cases}$$

$$\Delta H = H_p - H_R = \left(H_p - H_p^{\circ}\right) + \left(H_p^{\circ} - H_R^{\circ}\right) - \left(H_R - H_R^{\circ}\right) = \left(H_R - H_R^{\circ}\right) + \Delta H^{\circ}$$

$$H_P - H_p^{\circ} = \int_{298}^{T_2} \left(\sum_i^{prod.} \left(\gamma_i \bar{c}_{pi}\right) \right) dT$$

$$H_R - H_R^{\circ} = \int_{298}^{T_1} \left(\sum_k^{react.} \left(\gamma_K \bar{c}_{pK}\right) \right) dT$$

$$H_P - H_P^{\circ} = \int_{298}^{1000} \left(\bar{c}_{pCO} + 0{,}6c_{pO_2} + 2{,}257c_{pN_2}\right) dT = 8267{,}07 - 8442{,}23 + 35553{,}58 = 35{,}378 \text{ kJ}$$

Nótese que

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + cT^2\right) dT = a\left(T_2 - T_1\right) + b\frac{\left(T_2^2 - T_1^2\right)}{2} + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right)$$

$$H_R - H_R^{\circ} = \int_{298}^{400} c_{pR}\, dT = \int_{298}^{400} \left(c_{pCO} + 0{,}6c_{pO_2} + 2{,}257c_{pN_2}\right) dT =$$
$$= 12011{,}98 - 659{,}63 + 1370{,}83 = 12{,}723 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ} = 35{,}378 - 283{,}179 - 12{,}723 = -260{,}524 \text{ kJ/mol de CO}$$

$$\dot{V} = 1\, m^3/s \,;\, \dot{N} = \dot{V}.\rho = \frac{\dot{V}}{V} = \frac{\dot{V}p}{RT} = \frac{1 \times 1{,}2 \times 10^5}{8{,}31 \cdot 400} = 36{,}10 \text{ mol}/s$$

$$\dot{Q} = \dot{N} \times \Delta H = 36{,}10 \cdot (-260{,}524) = \boxed{-9404{,}91 \text{ kW}}$$

Es, efectivamente, calor cedido al exterior.

13.8. Un gas combustible tiene la siguiente composición en tanto por ciento en volumen: 19 % CO, 15 % C_2H_4, 41 % N_2 y el resto CO_2. Se pregunta:
1) PCS y PCI de dicho combustible
2) ΔU° y ΔSº en su combustión completa, habiéndose elegido como estado normal para el agua el del agua liquida.
3) ΔG° y ΔG°_{600} en su combustión completa, habiéndose elegido como estado normal del agua el del gas ideal.

Datos:

	Δh_f° (kcal/mol)	sº (cal/mol.K)	c_p° (cal/K.mol)=a+bT	
			a	bx10[2]
CO (g)	-26,4	47,30	6,73	0,04
CO_2 (g)	-94,2	51,06	5,32	1,43
C_2H_4 (g)	12,5	63,80	0,94	3,73
O_2 (g)		49,00	6,73	0,15
H_2O (l)	-68,4	16,72		
H_2O (g)	-57,80	45,11	7,70	0,05

1) CO (g) + ½ O_2 (g) ➔ CO_2 (g)
C_2H_4 (g) + 3 O_2 (g) ➔ 2 CO_2 (g) + 2 H_2O (l)

$$\Delta H_I^\circ = \Delta h_{f,CO_2}^\circ - \Delta h_{f,CO}^\circ = -94{,}2 - (-26{,}4) = 67{,}8\text{kcal}$$

$$\Delta H_{II}^\circ = 2\Delta h_{f,H_2O} + 2\Delta H_{f,CO_2}^\circ - \Delta h_{f,C_2H_4(g)}^\circ = 2(-68{,}4) + 2(-94{,}2) - 125 = -337{,}7\text{kcal}$$

$$0{,}19\Delta H_I^\circ + 0{,}15\Delta H_{II}^\circ = -63{,}5\text{kcal}$$

$$\boxed{PCS = 63{,}5\text{kcal/mol}}$$

$$PCI = PCS - 0{,}15 \times 2(68{,}4 - 57{,}8) = \boxed{60{,}3\text{kcal/mol}}$$

2) $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - p^\circ, \Delta V^\circ$

$$p^\circ, \Delta V^\circ = RT^\circ(\sum V_i) = 978{,}6\text{J/mol} = 0{,}23\text{kcal/mol}$$

$$\sum V_i = 0{,}19(1 - 3/2) + 0{,}15(2 - 4) = 0{,}395$$

$$\Delta U^\circ = -63{,}5 - 0{,}23 = \boxed{-63{,}7\text{kcal/mol}}$$

$$\Delta S_I^\circ = s_{CO_2}^\circ - \frac{1}{2}s_{O_2}^\circ - s_{CO}^\circ = 51{,}06 - \frac{1}{2}49 - 47{,}3 = -20{,}74\text{cal/K.mol}$$

$$\Delta S_{II}^\circ = 2s_{H_2O(l)}^\circ + 2s_{CO_2}^\circ - 3s_{O_2}^\circ - s_{C_2H_4}^\circ = 2\times16{,}72 + 2\times51{,}06 - 3\times49 - 63{,}80 = -75{,}24\text{cal/K.mol}$$

$$\Delta S^\circ = 0{,}19\Delta S_I^\circ + 0{,}15\Delta S_{II}^\circ = \boxed{-15{,}23\text{cal/K.mol}}$$

3) $\Delta G^\circ = H^\circ - T\Delta S^\circ = -60{,}6 - 298\times(-15{,}23\times10^{-3}) = \boxed{64{,}83\text{kcal/mol}}$

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta G_{T_0}^\circ}{T_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left[\Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T} \Delta c_p^\circ dT\right] dT$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}_{T}}{T} = \frac{\Delta G^{\circ}_{T_0}}{T_0} + \Delta H^{\circ}_{T_0}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left[\int_{T_0}^{T} c^{\circ}_{p} dT\right] dT$$

$$\Delta c^{\circ}_{p} = (0{,}19 + 2\times 0{,}15)c^{\circ}_{pCO_2} + 2\times 0{,}15 c^{\circ}_{pH_2O} - \left(0{,}19\times\frac{1}{2} + 3\times 0{,}15\right)c^{\circ}_{pO_2} - 0{,}19 c^{\circ}_{pCO} - 0{,}15 c^{\circ}_{pC_2H_4} =$$

$$= 0{,}49 c^{\circ}_{pCO_2} - 0{,}3 c^{\circ}_{pH_2O} - 0{,}19 c^{\circ}_{pCO} - 0{,}15 c^{\circ}_{pC_2H_4} - 0{,}83 c^{\circ}_{p,O_2}$$

Sustituyendo los valores de la tabla, resulta

$$\Delta s c^{\circ}_{p} = -1{,}39 - 0{,}66\times 10^{-2}\, T$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}_{600}}{600} = \frac{64{,}83}{298} + (-60{,}3)\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{298}\right) - \int_{298}^{600} \frac{1}{T^2}\left[\int_{298}^{600} 10^{-3}\left(-1{,}39 - 0{,}66.10^{-2}\, TdT\right)\right] dT$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}_{600}}{600} = \frac{64{,}83}{296} + 0{,}102 + 1{,}314\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{600}\right)$$

$$\boxed{\Delta G^{\circ}_{600} = 193{,}06 \text{kcal}/\text{mol}}$$

13.9. En una cámara de combustión y en régimen estacionario tiene lugar la combustión de butano líquido con el aire estrictamente necesario. Determinar la temperatura de combustión adiabática, si tanto el aire como el butano entran a la cámara a la temperatura de 25 ºC.

Determinar también la temperatura teórica de combustión que se alcanzaría si la combustión tuviese lugar con un coeficiente de exceso de aire m = 4 y habiéndose precalentado el aire hasta una temperatura de 600 K.

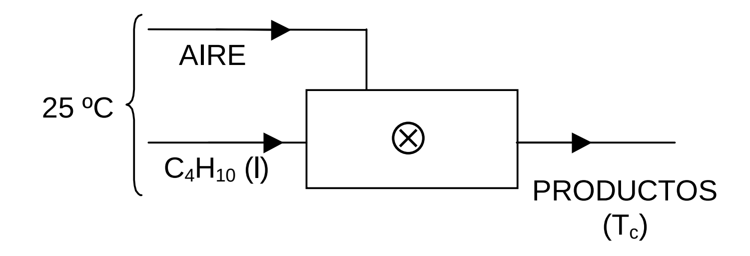
Se considerará que la composición del aire en fracciones molares es de 0,21 de O_2 y el resto de N_2.

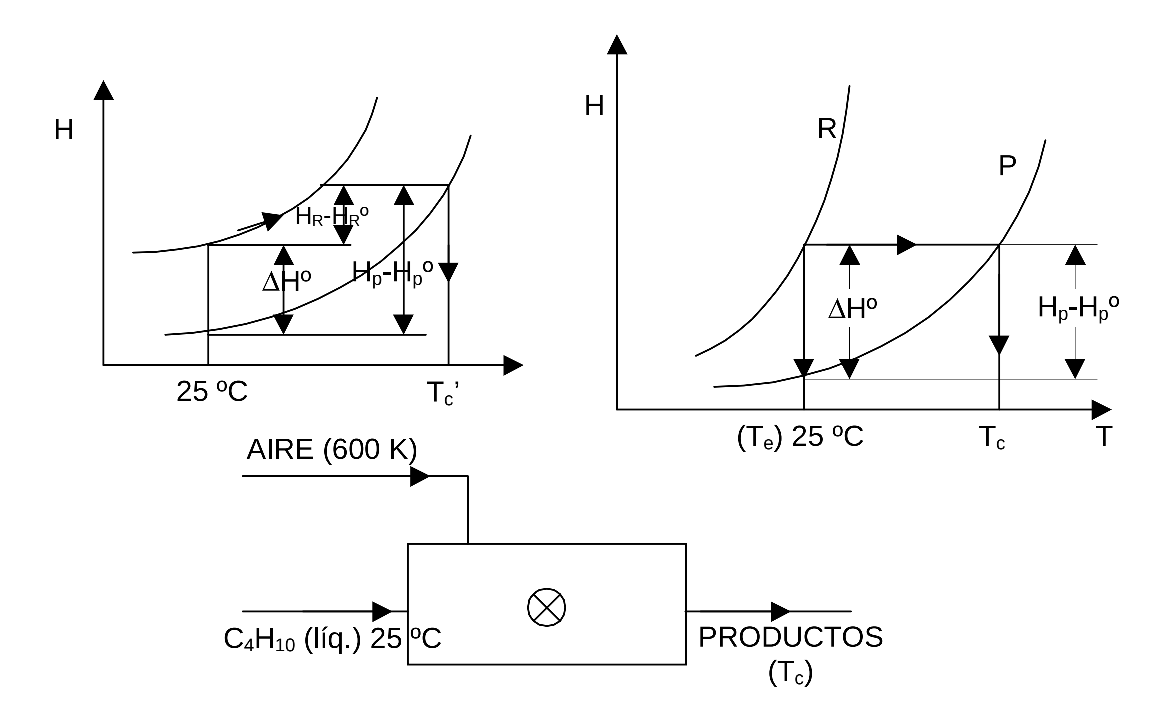
De las tablas de gases ideales (origen de entropías T = 0 K)

h (kJ / mol)

T	298	600	1300	1320	2450	2500
CO_2	9,36		59,52	60,66	128,22	131,29
H_2O	9,90		48,81	49,70	106,18	108,87
N_2	8,67	17,56	42,03	42,75	94,15	96,43
O_2	8,68	17,93	40,17	40,85		

	h_f (kJ / mol)
C_4H_{10} (l)	- 147,21
H_2O (g)	- 330,24
CO_2 (g)	- 393,52





1) Combustión completa con el aire mínimo necesario

$$C_4H_{10}(l) + \frac{13}{2} O_2(g) \Rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$$

$$R \begin{cases} & \text{moles / mol } C_4H_{10}(l) \\ C_4H_{10}(l) & 1 \\ O_2(g) & \frac{13}{2} = 6{,}5 \\ N_2(g) & \frac{0{,}79}{0{,}21} 6{,}5 = 24{,}45 \end{cases} \qquad P \begin{cases} & \text{moles / mol de } C_4H_{10}(l) \\ CO_2(g) & 4 \\ H_2O(g) & 5 \\ N_2(g) & 24{,}45 \end{cases}$$

$$l_{min} = \frac{6{,}5}{0{,}21} = 30{,}95 \text{ mol aire / mol de } C_4H_{10}(l)$$

Haciendo un balance de energía en la cámara de la combustión adiabática, se tiene

$$\Delta H = H_p - H_R = 0$$

$$\left(H_p - H_p^{\circ}\right) + \Delta H^{\circ} + \left(H_R^{\circ} - H_R\right) = 0$$

$$\sum_{i}^{Prod} \gamma_i \left(\Delta h_f^{\circ} + h_{T_c} - h_{298}\right)_i - \sum_{k}^{reac} \gamma_k \left(\Delta h_f^{\circ} + h_{T_e} - h_{298}\right)_k = 0; \qquad \text{siendo: } \sum_{\substack{i(+) \\ k(-)}}^{\substack{prod. \\ react.}} \gamma_j \Delta h_f^{\circ} = \Delta H^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = \sum \gamma_j \Delta h_{f,j}^{\circ} = 4 \cdot \Delta h_{f,CO_2}^{\circ} + 5 \cdot \Delta h_{f,H_2O}^{\circ} - \Delta h_{f,C_4H_{10}(l)}^{\circ} =$$
$$= 4(-393{,}52) + 5(-330{,}24) - (-147{,}21) = -3078{,}07 \text{ kJ}$$

Puesto que las sustancias reaccionantes entran en la cámara precisamente a 25 ºC, se tiene que

$$H_R - H_R^{\circ} = 0$$

$$4\left(h_{CO_2(T_c)} - h_{CO_2(298)}\right) + 5\left(h_{H_2O(T_c)} - h_{H_2O(298)}\right) + 24{,}45\left(h_{N_2(T_c)} - h_{N_2(298)}\right) = 3078{,}07$$

$$4h_{CO_2(T_c)} + 5h_{H_2O(T_c)} + 24{,}45h_{N_2(T_c)} = 3377 \text{ kJ}$$

Con las tablas de gases ideales resolvemos esta ecuación por tanteo. Así llamando A(T) al miembro de la izquierda, resulta

Para T = 2450 K A(T) = 3345,74 kJ
T = 2500 A(T) = 3427,22 kJ

Así pues

$$\boxed{2450 < T_c < 2500 \text{ K}}$$

2)

l_{min} = 30,95 mol aire / mol de comb. ; $m = \frac{l}{l_{min}} = 4$

l = 123,80 mol aire / mol de comb.

$$R\begin{cases} C_4H_{10}(l) & 1 \\ O_2(g) & 0{,}21\cdot l = \frac{13}{2}4 = 26 \\ N_2(g) & 0{,}79\cdot l = \frac{79}{21}\frac{13}{2}4 = 97{,}81 \end{cases} \quad \text{moles / mol de comb.}$$

$$P\begin{cases} CO_2(l) & 4 \\ H_2O(g) & 5 \\ O_2(g) & 19{,}5 \\ N_2(g) & 97{,}81 \end{cases} \quad \text{moles / mol de comb.}$$

$\Delta H = 0$ $\quad \left(H_p - H_p^{\circ}\right) + \Delta H^{\circ} - \left(H_R - H_R^{\circ}\right) = 0$

$$\sum_i^{Prod.} \gamma_i \left(h_{T_c} - h_{298}\right)_i - \sum_k^{react.} \gamma_k \left(h_{T_e} - h_{298}\right)_k + \Delta H^{\circ} = 0$$

$$\Delta H^{\circ} = -3078{,}07 \text{ kJ}$$

$$\sum_k^{reac.} \gamma_k \left(h_{T_e} - h_{298}\right)_k = 26\left[h_{O_2}(600) - h_{O_2}(298)\right] + 97{,}81\left[h_{N_2}(600) - h_{N_2}(298)\right] =$$
$$= 240{,}50 + 869{,}53 = 1110{,}03 \text{ kJ}$$

$$4\left[h_{CO_2(T_c')} - h_{CO_2(298)}\right] + 5\left[h_{H_2O(T_c')} - h_{H_2O(298)}\right] + 19{,}5\left[h_{O_2(T_c')} - h_{O_2(298)}\right] +$$
$$+ 97{,}81\left[h_{N_2(T_c')} - h_{N_2}(298)\right] - 1110{,}03 - 3078{,}07 = 0$$

$$4h_{CC_2(T_c')} + 5h_{H_2O(T_c')} + 19{,}5h_{O_2(T_c')} + 97{,}81h_{N_2(T_c')} = 5292{,}31 \text{ kJ}$$

Esta ecuación la resolvemos por tanteos. Llamando B(T) al término de la izquierda de la igualdad, se tiene

T = 1300 K	B(T) = 5230,74 kJ
T = 1320 K	B(T) = 5320,30 kJ

Por tanto,

$$\boxed{1300 \text{ K} < T_c < 1320 \text{ K}}$$

13.10. En una turbina de gas de combustión interna, el aire procedente del compresor entra a la cámara de combustión a 3,6 kp/cm^2 y 84 ºC. El combustible utilizado es un gas cuya composición en tanto por ciento en volumen. es: 28 % H_2, 56 % de CH_4, 1 % de O_2 y el resto de N_2. Dicho combustible ha sido precalentado, de manera que entra a la cámara a 140 ºC y 3,6 kp/cm^2, siendo el caudal de 18 m^3/min. Los humos a la salida de la cámara se encuentran a 940 ºC y 3,5 kp/cm^2, habiéndose efectuado un análisis volumétrico de los mismos y encontrándose que en su composición aparece CO en una proporción del 1,5 % (referido al total de humos "secos")

A la salida de la cámara, los humos son conducidos a través de una tubería, (en la que supondremos despreciables las pérdidas de carga y el calor intercambiado con el exterior), hasta una turbina donde se expansionan hasta la presión ambiental de 1,02 bar, con un rendimiento isoentrópico del 92 %. Siendo la temperatura ambiental t_a=17 ºC, y efectuándose la combustión con un coeficiente de exceso de aire de 1,2, se pregunta:

1) Composición de los humos a la salida de la cámara de combustión, expresada en fracciones molares.

2) Calor intercambiado a través de las paredes de la cámara, por mol de combustible y por hora.

3) Potencia obtenida en la turbina. ¿Se condensará vapor de agua en la turbina?

4) Trabajo perdido y exergía perdida en la turbina por unidad de tiempo. Determinar también el rendimiento exergético de la turbina.

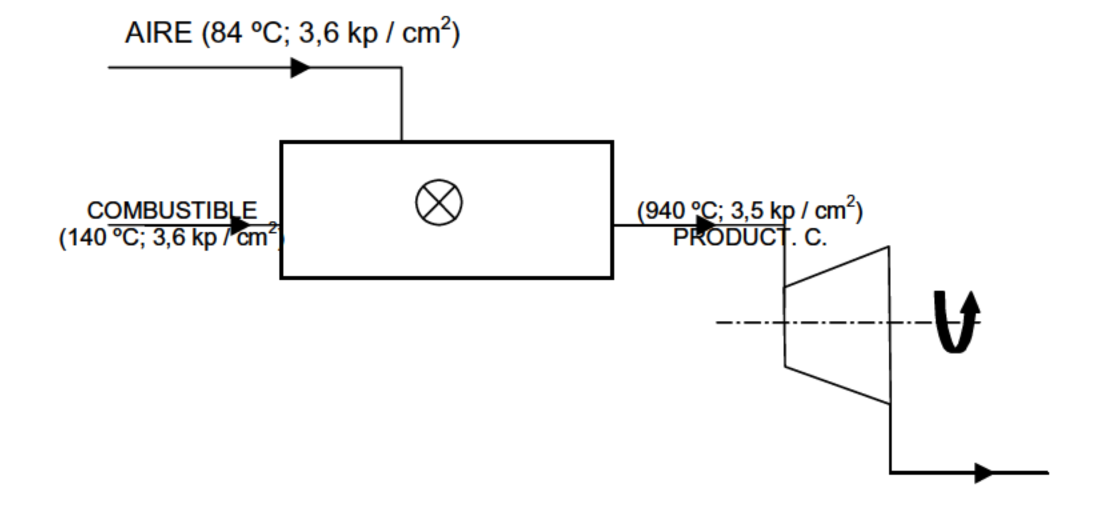
Datos:

De las tablas de entalpía normal de formación

	h_f° (kcal / mol)
CO (g)	- 26,53
CO_2 (g)	- 94,44
H_2O (l)	- 68,60
CH_4 (g)	- 17,96

Con el fin de no alargar excesivamente los cálculos, se adoptarán los valores siguientes para las capacidades térmicas.

c_p (cal / K.mol)			
CO	7,7	N_2	7,4
CO_2	13,2	O_2	8,2
H_2O	9,1	CH_4	9,7
		H_2	6,9



1) Cálculo del aire mínimo necesario

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$$

$$CH_4 + 2O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$(O_2)_{min}$ = 0,28· ½ + 0,56·2 - 0,01·1,25 mol O_2 / mol comb.

$$l_{min} = \frac{1{,}25}{0{,}21} = 5{,}95 \text{ mol aire / mol comb.}$$

Aire utilizado

$$l = m \cdot l_{min} = 1{,}2 \cdot 5{,}95 = 7{,}14 \text{ mol aire / mol comb.}$$

Puesto que en los productos aparece CO, parte del metano se quema de forma incompleta según la reacción.

$$CH_4 + \frac{3}{2}C_2 \Rightarrow CO + 2H_2O$$

Llamemos *x* a la fracción de CH_4 que se quema según una combustión completa y por tanto *1 - x* la que se quema de forma incompleta.
La composición de los humos será

	CO_2	CO	N_2	O_2
moles	0,56·x	0,56(1-x)	0,79·l+0,15=5,79	$0{,}21(m-l)l_{min}+\frac{0{,}56}{2}(1-x)$

Total de humos secos : 6,88 - 0,28 x

$$CO: \ \frac{0{,}56(1-x)}{6{,}88-0{,}28x} = 1{,}5\cdot 10^{-2}$$

$$x = 0{,}84$$

Reaccionantes
R

	mol / mol comb.
H_2	0,28
CH_4	0,56
O_2	1,5+0,01
N_2	5,79

Productos de la combustión
P

	moles / moles comb.	x_i (%)
CO	0,09	1,28
CO_2	0,47	6,68
O_2	0,40	5,69
N_2	5,79	82,36
H_2O	0,28	3,99

2) $q = h_p - h_R$

$$h_R = 0{,}28\int_{298}^{413} c_{pH_2}\,dT + 0{,}56\left[\Delta h^{\circ}_{f,CH_4} + \int_{298}^{413} c_{pCH_4}\,dT\right] + 1{,}5\int_{298}^{257} c_{pO_2}\,dT + 0{,}01\int_{298}^{413} c_{pO_2}\,dT +$$

$$+ 5{,}79\int_{298}^{413} c_{pN_2}\,dT = -3548{,}3 \text{ cal / mol}$$

$$h_p = 0{,}09\left[\Delta h^{\circ}_{f,CO} + \int_{298}^{1213} c_{pCC}\,dT\right] + 0{,}47\left[\Delta h^{\circ}_{f,CO_2} + \int_{298}^{1213} c_{pCO_2}\,dT\right] + 0{,}40\int_{298}^{1213} c_{pO_2}\,dT +$$

$$+ 5{,}79\int_{298}^{1213} c_{pN_2}\,dT + 0{,}28\left[\Delta h^{\circ}_{f,H_2O(l)} + r(25^{o}C) + \int_{298}^{1213} c_{pH_2O}\,dT\right] = -12190{,}6 \text{ cal / mol}$$

$$\dot{Q} = \dot{N}_{comb}\left(h_p - h_R\right) = \boxed{-266{,}18 \text{ kcal / s}}$$

3)
$$w_T = h_1 - h_2^{'}$$
$$s = \frac{w_T}{w_Y^{'}}$$

Determinación del γ de la mezcla de gases de combustión
$$c_p = \Sigma(x_i c_{pi}) = 7{,}9\ \text{cal}/(\text{grd.mol})$$
Determinación de la temperatura T_2 si la expansión fuera isoentrópica

$$s_1 = s_2$$
$$\int_{T_1}^{T_2} c_p\, dT/T = R\ln(p_2/p_1)$$
$$c_p \ln(T_2/T_1) = R\ln(p_2/p_1)$$
$$T_2 = T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$
$$T_2 = 1213\left(\frac{3{,}5\times 9{,}8\times 10^4}{1{,}02\times 10^5}\right)^{\frac{-0{,}34}{1{,}34}} = 891{,}7\ \text{K}$$
Trabajo específico en la turbina ideal
$$w_T = c_P(T_1 - T_2) = 7{,}9(123 - 891{,}7) = 2538{,}27\ \text{cal/mol}$$
$$w_T^{'} = \eta_s w_T = 2335{,}21\ \text{cal/mol} \qquad N_T^{'} = \dot{N}\cdot w_T^{'} = 71{,}92\ \text{kcal/s} = \boxed{300{,}64\ \text{kW}}$$
$$P_{H_2O} = x_{H_2O}\,p = 3{,}99\times 10^{-2}\times 1{,}02 = \underline{40{,}69\ \text{mbar}} < \underline{\text{Ps (891,7 K)}}$$
Luego no hay condensación

4)
$$w_T - w_T^{'} = w_T(1-\eta_s) = \boxed{203{,}06\ \text{cal/mol}}$$
$$\nabla e = T_a(s_2^{'} - s_1)$$
$$s_2^{'} - s_1 = \int_{T_1}^{T_2^{'}} c_P\frac{dT}{T} - R\ln(P_2/P_1) = 7{,}9\ln\frac{917{,}4}{1213} - \frac{8{,}31}{4118}\cdot\ln\frac{1{,}02}{3{,}5\times 0{,}98} = 0{,}204\ \text{cal/K.mol}$$
Calculo de T_2'
$$2335{,}21 = c_P(T_1 - T_2^{'})$$
$$T_2^{'} = 917{,}4\ \text{K}$$
$$\nabla e = 290\cdot 0{,}204 = \boxed{59{,}2\ \text{cal/mol}}$$

13.11. Dos depósitos A y B de 3 m^3 y 2 m^3 respectivamente y de paredes adiabáticas, están conectados a través de una válvula y una tubería de volumen despreciable. El depósito A contiene inicialmente He a 5 bar y 300 K y el B contiene N_2 a 3 bar y 400 K. Se abre la válvula y se pone en comunicación ambos depósitos. Se pregunta:

1) El aumento de entropía del universo y la entropía de mezcla ΔS. ¿Cual debería ser la relación entre el numero de moles de He y N_2 para que ΔS fuera máxima?

2) La entalpía de mezcla ΔH y la fugacidad de la mezcla Δf.

3) Si mediante una batería y una resistencia eléctrica se calienta la mezcla hasta 420 K, determinar la variación de exergía de la mezcla de gases y la exergía perdida en dicho proceso, siendo T_a = 290 K.

Se considerará que tanto el He como el N_2 son gases ideales, siendo

$$c_{P,He} = \frac{5}{2}R \qquad \text{y} \qquad c_{P,N_2} = \frac{7}{2}R$$

A B

He
5 bar
300 K

N_2
3 bar
400 K

1)

$$\left.\begin{aligned} N_{He} &= \frac{pV}{RT} = \frac{5\times10^5\times3}{8{,}314\times300} = 601{,}4 \\ N_{H_2} &= \frac{pV}{RT} = \frac{3\times10^5\times2}{8{,}314\times400} = 180{,}4 \end{aligned}\right\} \qquad \begin{aligned} x_{Ne} &= \frac{N_{Ne}}{N_T} = 0{,}77 \\ x_{N_2} &= \frac{N_{N_2}}{N_T} = 0{,}23 \end{aligned}$$

De un balance de energías resulta $\Delta U = 0$ de donde

$$T_f = \frac{x_{N_2} c_{vN_2} T_{iN_2} + x_{He} c_{vHe} T_{iHe}}{x_{N_2} c_{vN_2} + x_{He} c_{vHe}} = \frac{0{,}23\frac{5}{2}R\cdot400 + 0{,}77\frac{3}{2}R\cdot300}{0{,}23\frac{5}{2}R + 0{,}77\frac{3}{2}R} = 333{,}2\text{ K}$$

$$T_f = 333{,}2\text{ K}$$

$$P_f = \frac{781{,}8\cdot8{,}31\cdot333{,}2}{5}\cdot10^5 = 4{,}33\text{ bar}$$

$$\Delta S_{univ.} = N_{N_2}\left[s_{N_2}(T_{fl}, p_{f,N_2}) - s_{N_2}(T_{iN_2}, p_{N_2})\right] + N_{He}\left[s_{He}(T_f, p_{f,He}) - s_{He}(T_{iHe}, p_{He})\right] =$$

$$= 180{,}4\left[\frac{7}{2}R\ln\frac{333{,}2}{400} - R\ln\frac{0{,}23\times4{,}33}{2}\right] + 601{,}4\left[\frac{5}{2}R\ln\frac{333{,}2}{300} - R\ln\frac{0{,}77\times4{,}33}{5}\right]$$

$$\Delta s_{univ.} = 694{,}72 + 3338{,}21 = \boxed{4032{,}9\text{ J / K}}$$

La entropía de mezcla es

$$\Delta s = -RN\sum_i (x_i \ln x_i) = -RN\left(x_{N_2}\ln x_{N_2} + x_{He}\ln x_{He}\right) = 3505{,}2\text{ J/K}$$

$$\Delta s = -RN\left[x_1\frac{1}{x_1} + \ln x_1 + (1-x_1)\left(-\frac{1}{1-x_1}\right) + \ln(1-x_1)(-1)\right] = 0$$

$$\frac{x_1}{1-x_1}=1 \qquad \boxed{x_1=0,5}$$

$$\frac{d^2(\Delta s)}{dx_1^2}=\frac{d}{dx_1}\left[-RN(\ln x_1-\ln(1-x_1))\right]=-R\left[\frac{1}{x_1}+\frac{1}{1-x_1}\right]_{x_1=0,5}=-4R$$

b) $\Delta H = 0$

$$\Delta f = f-\sum x_i f_i$$

$$\left.\begin{array}{l}\ln f = x_i \ln\dfrac{\hat{f}_i}{x_i}\\ \hat{f}_i = p_i = x_i p \ (\text{gases ideales})\end{array}\right\} \qquad \ln f=\sum x_i \ln p=\ln p; f=p$$

$$f_i = p_i$$

$$\Delta f = p-(x_{He}p_{He}+x_{N_2}p_{N_2})=4,33-(0,77\times 5+0,23\times 3)=\boxed{-0,21\ \text{bar}}$$

c)

$$\Delta E_x = N[u_2-u_1-T_a(s_2-s_1)]=N\left[c_v(T_2-T_1)-T_a c_v \ln\frac{T_2}{T_1}\right]$$

$$c_v = x_{N_2}c_{vN_2}+x_{He}c_{vHe}=14,38\ \text{J/K.mol}$$

$$\Delta E_x = 781,8\left[14,38(420-333,2)-290\times 14,38\ln\frac{420}{333,2}\right]=221,04\ \text{kJ}$$

$$\nabla e = T_a\Delta s = T_a N c_v \ln\frac{T_2}{T_1}=\boxed{754,79\ \text{kJ}}$$

13.12. Contestar a las siguientes preguntas:

1) Calcular las variables de mezcla AH_p (calor latente), ΔS, ΔG y $\Delta \ln f$ al mezclar 1 mol de benceno con 2 de tolueno a 1 atm, y 400 K, suponiendo forman una mezcla idea.
2) Demostrar que $\ln \hat{\Phi}_i$ es la variable parcial para el componente i de N lnϕ
3) Demostrar que

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\Phi}}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{h_i^* - \overline{h}_i}{RT^2}$$

interpretando el significado de cada uno de los términos.

4) Utilizando la relación de Gibbs-Duhem, demostrar que en un sistema binario si uno de los componentes satisface la ley de Henry, el otro satisface necesariamente la relación de Lewis y Randall.

1) $\Delta H = 0$

$$\Delta H_p = \Delta\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] = \frac{\partial \Delta U}{\partial p}_T + p\frac{\partial \Delta V}{\partial p}_T = 0$$

ya que $\Delta U = 0$ $\Delta V = 0$

$$\Delta S = -NR\sum x_i \ln x_i = -3R\left((1/3)\ln(1/3) + (2/3)\ln(2/3)\right)$$

$$\Delta G = NRT\sum x_i \ln x_i = 3R \cdot 400\left((1/3)\ln(1/3) + (2/3)\ln(2/3)\right)$$

$$\Delta \ln f = \ln f - \sum x_i \ln f_i = 0$$

ya que

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{f_i}{x_i} = \sum x_i \ln f_i$$

2)

$$\ln \Phi = \sum x_i \ln \hat{\Phi}_i$$

En efecto

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$$

$$\Phi = \frac{f}{p}$$

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i}$$

$$\ln \Phi + \ln p = \sum x_i \ln \frac{\hat{\Phi}_i p_i}{x_i} = \sum x_i \ln \Phi_i + \ln p$$

3)

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\Phi}_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p,x}$$

y además

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{h^* - h}{RT^2}$$

4)

$$x_1 d\ln \overline{f}_i + x_2 d\ln \overline{f}_2 = 0$$

$$x_1 d\ln(x_1 k_1) + x_2 d\ln \overline{f}_2 = 0$$

$$d\ln \overline{f}_2 = -\frac{x_1}{x_2}\frac{d(k_1 x_1)}{k_1 x_1} = -\frac{dx_1}{x_2}$$

$$d\ln \overline{f}_2 = \frac{dx_2}{x_2} = d\ln x_2$$

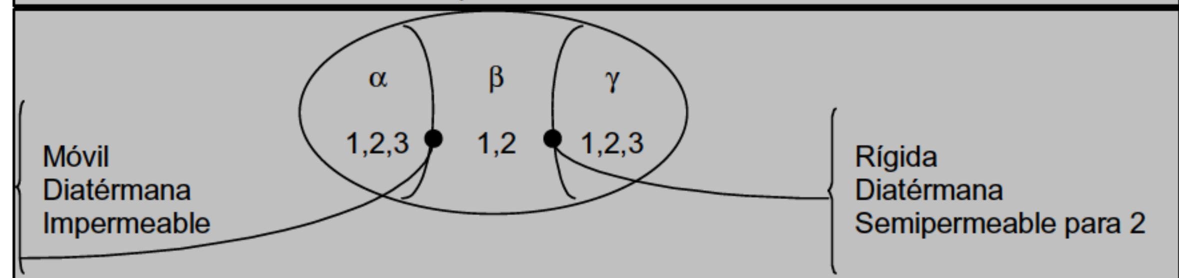
$$\int_{f_2}^{\overline{f}_2} d\ln \overline{f}_2 = \int_1^{x_2} d\ln x_2$$

$$\ln\frac{\overline{f}_2}{f_2} = \ln\frac{x_2}{1}$$

$$\boxed{\overline{f}_2 = x_2 f_2}$$

13.13. Contestar a las siguientes preguntas:

1) Deducir la ecuación de Clausius-Clapeyron, utilizando la condición del equilibrio químico en función de las fugacidades.
2) Determinar el número de grados de libertad de un sistema de tres componentes y dos fases, separadas por una pared fija adiabática y permeable.
3) Determinar el número de grados de libertad del sistema de la figura constituido por tres fases (α,β,γ) y tres componentes (1,2,3), suponiendo que no existen reacciones químicas.



1)

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \Rightarrow f^{\alpha} = f^{\beta}$$

$$df^{\alpha} = df^{\beta}$$

$$d\ln f = d\ln f$$

$$\left(\frac{\partial \ln f^{\alpha}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln f^{\alpha}}{\partial T}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \ln^{\beta}}{\partial p}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln f^{\beta}}{\partial p}\right)_T dp \qquad (1)$$

Determinamos ahora la variación de la fugacidad con la presión y la temperatura

$$g = g^{'} + RT\ln f - RT\ln p$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (g/RT)}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial (g^{*}/RT)}{\partial T}\right) = -\frac{h}{RT^2} + \frac{h^{*}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left[\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right) - \left(\frac{\partial g^{*}}{\partial p}\right) + \frac{RT}{p}\right] = \frac{v}{RT}$$

Sustituyendo en (1) resulta

$$\frac{h^{*} - h^{\alpha}}{RT^2} dT + \frac{v^{\alpha}}{RT} dp = \frac{h^{*} - h^{\beta}}{RT^2} dT + \frac{v^{\beta}}{RT} dp$$

$$-h^{\alpha} dT + Tv^{\alpha} dp = -h^{\beta} dT + Tv^{\beta} dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{h^{\beta} - h^{\alpha}}{T\left(v^{\beta} - v^{\alpha}\right)}}$$

2) β) α

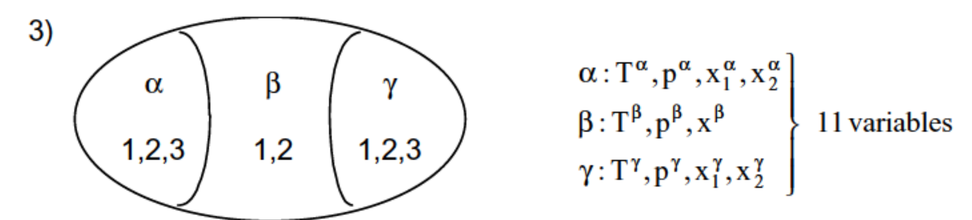
Nº de variables: 8

Nº de ecuaciones: 4 L = 8 – 4 = $\boxed{4}$

$$\left.\begin{matrix} T^{\alpha}, p^{\alpha}, x_1^{\alpha}, x_2^{\alpha} \\ T^{\beta}, p^{\beta}, x_1^{\beta}, x_2^{\beta} \end{matrix}\right\} 8 \qquad \left.\begin{matrix} \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} \\ \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} \\ \mu_3^{\alpha} = \mu_3^{\beta} \\ T^{\alpha} = T^{\beta} \end{matrix}\right\} = 4$$

Nótese que el intercambio de masa entre los subsistemas modifica en general sus energías, de forma que en el equilibrio deben ser iguales los potenciales químicos y la temperatura de ambas fases. Por tanto, el caso de pared permeable y adiabática es similar al de permeable y diatérmana.

3)



Relaciones que se han de satisfacer entre esas variables

$$\left.\begin{matrix} T^\alpha = T^\beta \\ p^\alpha = p^\beta \end{matrix}\right\} \alpha,\beta$$

$$\left.\begin{matrix} T^\gamma = T^\beta \\ \mu_2^\gamma = \mu_2^\beta \end{matrix}\right\} \gamma,\beta$$

$$L = 11 - 4 = \boxed{7}$$

13.14. Calcular v, u, h, s y g del l-buteno a 490 K y 72 atm, habiéndose elegido como estado de referencia el líquido saturado a 350 K, al que se le asigna un valor nulo a su entalpía y entropía.
DATOS:
- Se considerará que la ecuación de Clausius-Clapeyron para el equilibrio liquido-vapor es de la forma:

log p = A - B/T, donde A y B son sendas constantes

- Entalpía de vaporización a 350 K, r = 940 J/mol
- Temperatura normal (a 1 atm) de ebullición : T_{eb} = 267 K,
- $c_p^*\left(\text{cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}\right) = -0{,}204 + 8{,}65\times10^{-2}\,T - 5{,}11\cdot10^{-5}\,T^2$
- Punto critico: P_c = 39,7 atm, T_c = 420 K

Calculamos, en primer lugar , las constantes A y B

$$\left.\begin{aligned}\log 1 &= A - \frac{B}{267}\\ \log 39{,}7 &= A - \frac{B}{420}\end{aligned}\right\} \qquad A = \frac{B}{267} \qquad B = \frac{\log 39{,}7}{1/267 - 1/420}$$

$$\log p = \frac{1/267 - 1/T}{1/267 - 1/420}\log 39{,}7$$

$$T_1 = 350\ \text{K} \qquad P_1 = P_{s1} = 10{,}98\ \text{atm}$$

$$h(490\ \text{K}, 72\ \text{atm}) = h_0 + r(77\ ^{\circ}\text{C}) + \left(h_1^* - h_1\right)_{\substack{T_{r1}\\P_{r1}}} + \left(h^* - h_1^*\right) - \left(h^* - h\right) \qquad (1)$$

$h_0 = 0$ $\qquad$ r (77 ºC) = 940 J / mol

$$T_{r1} = \frac{350}{420} = 0{,}83 \qquad P_{r1} = \frac{10{,}98}{39{,}7} = 0{,}27$$

De la carta termodinámica de discrepancias (residuos) de entalpía

$$\left(\frac{h_1^* - h}{RT_c}\right)_{\substack{T_{r1}\\P_{r1}}} = 0{,}45$$

$$h_1^* - h_1 = 0{,}45\times2\times420 = 375{,}9\ \text{cal / mol}$$

$$h^* - h_1^* = \int_{T_1}^{T} c_p^*\,dT$$

$$= -0{,}204(490-350) + \frac{8{,}65\times10^{-2}}{2}\left(490^2 - 350^2\right) - \frac{5{,}11\times10^{-5}}{3}\left(490^3 - 350^3\right) =$$

$$= 3778{,}3\ \text{cal / mol}$$

$$T_r = \frac{490}{420} = 1{,}16$$

$$P_r = \frac{72}{39{,}7} = 1{,}81$$

$$\left(\frac{h_2^* - h_2}{RT_c}\right)_{\substack{T_r\\P_r}} = 2$$

$$h^* - h = 2\times2\times420 = 1680\ \text{cal / mol}$$

volviendo finalmente a (1) resulta

$$\boxed{h = 6403{,}4\ \text{cal / mol}}$$

Cálculo de u

$$z = \frac{pv}{RT}$$

Del diagrama del factor de compresibilidad generalizado

$$z\Big]_{p_{r2}}^{T_{r2}} = 0{,}52$$

$$v = \frac{1{,}52 \times 8{,}314 \times 490}{72 \times 1{,}013 \times 10^5} = \boxed{0{,}29\ dm^3/mol}$$

$$u = h - pv = h - z\,RT = 6403{,}4 - 509{,}6 = \boxed{5093{,}8\ cal/mol}$$

Cálculo de s

$$s = s_0 + \frac{r(77\,^{o}C)}{350} + \left(s^* - s\right)_{p_{r1}}^{T_{r1}} - \left(s^* - s\right)_{p_r}^{T_r} + \left(s - s_1^*\right) \qquad (2)$$

Del diagrama termodinámico generalizado de discrepancias de entropía

$$\frac{\left(s^* - s\right)}{s\Big|_{\substack{T_{r1}=1{,}16 \\ p_{r1}=0{,}27}}} = 0{,}43$$

$$\left(s^* - s\right)\Big|_{\substack{T_{r1} \\ p_{r1}}} = 1{,}660\ cal/K.mol$$

$$\frac{\left(s^* - s\right)}{R\Big|_{\substack{T_r=1{,}16 \\ p_r=1{,}81}}} = 1{,}4$$

$$\left(s^* - s\right)\Big|_{\substack{T_r \\ p_r}} = 2{,}784\ cal/K.mol$$

$$s^* - s_1^* = \int_{T_1}^{T} \frac{c_p^*}{T}\,dT - R\ln\left(p/p_1\right)$$

$$= -0{,}240\ln\frac{490}{350} + 8{,}65 \times 10^{-2}\left(490 - 350\right) - \frac{5{,}11 \times 10^{-5}}{2}\left(490^2 - 350^2\right)$$

$$-2\ln\frac{72}{10{,}9} = -5{,}650\ cal/K.mol$$

volviendo a (2), resulta

$$\boxed{s = 4{,}452\ cal/K.mol}$$

Calculo de g

$$g = h - Ts = 6403{,}4 - 490 \cdot 4{,}452 = \boxed{4221{,}7\ cal/mol}$$

13.15. La presión de vapor de una cierta substancia en fase sólida viene dada por la fórmula siguiente

$$\log p_s(\text{torr}) = 9{,}3390 - 1864{,}8/T$$

y en fase líquida

$$\log p_1(\text{torr}) = 7{,}7446 - 1453{,}1/T$$

Determinar:

1) La entalpía de sublimación, y vaporización. Hacer algún comentario sobre las aproximaciones supuestas.
2) Temperatura y presión del punto triple.
3) ΔH, ΔS y Δf (fugacidad) en la sublimación de 0,2 moles a 240 K.

a)

$$\text{Se supone}\begin{cases} v'' >> v' \\ \text{el vapor se comporta como} \\ \text{gas ideal.} \end{cases}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{R\Delta v} = \frac{rP}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{r}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln p}{dT} 2{,}302 \frac{d\log}{dT}$$

$$\frac{d\log p}{dT} = \frac{1}{2{,}302} \cdot \frac{r}{RT^2} \qquad (1)$$

De acuerdo con las expresiones del enunciado, se tiene

$$\frac{d\log p_s}{dT} = \frac{1864{,}8}{T^2}$$

$$\frac{d\log p_1}{dT} = \frac{1453{,}1}{T^2}$$

Sustituyendo en (1), resulta

$$\frac{r_s}{2{,}302RT^2} = \frac{1864{,}8}{T^2} \quad ; r_s = 1864{,}8 \times 2{,}302 \times R = 35690 \text{ J / mol} = \boxed{8538 \text{ cal / mol}}$$

$$r_f = 145311 \times 2{,}302 \times R = \boxed{27810{,}6 \text{ J / mol}}$$

b)

$$9{,}3390 - \frac{1864{,}8}{T} = 7{,}7446 - \frac{1453{,}1}{T}$$

$$\boxed{T_{pT} = 258{,}3 \text{ K}}$$

$$\boxed{p_{pT} = 131{,}6 \text{ Torr}}$$

c)

$$r_s = 35{,}69 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H = 0{,}2\ r_s = \boxed{7{,}14 \text{ kJ / mol}}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \boxed{29{,}7 \text{ J / K}}$$

$\boxed{\Delta f = 0}$ ya que $\mu^s = \mu^v$ y por tanto $f^v = f^s$

13.16. Conociendo la distribución del cloruro de mercurio en agua y benceno, valores obtenidos experimentalmente y reflejados en la tabla adjunta, determinar el coeficiente de actividad del cloruro de mercurio en una solución acuosa, para las concentraciones correspondientes a los valores de las tablas.
Así mismo, determinar la masa final de cloruro de mercurio que quedará en 1,5 l de una disolución 0,005 molar de cloruro de mercurio en benceno, si se extrae el cloruro de mercurio mediante 3 l de agua
1) Mediante una sola etapa
2) en 15 etapas consecutivas

H_2O (mol / l) C_{Cl_2Hg}	C_6H_6 (mol / l) C_{Cl_2Hg}
0,00369	0,00031
0,00728	0,000612
0,0648	0,00524
0,1578	0,01222
0,2866	0,0210

1)

$$\frac{C^{H_2O}}{C^{C_6H_6}} = 11{,}90 \;;\; 11{,}90 \;;\; 12{,}35 \;;\; 12{,}90 \;;\; 13{,}61$$

Los valores para grandes concentraciones corresponden a situaciones en las que las disoluciones no son ideales y por tanto la relación de concentración varía.

$$k_{dist.} = 11{,}90$$

$$11{,}90 = \frac{a^{H_2O}}{a^{C_6H_6}}$$

Como las concentraciones en la disolución de benceno son muy bajas, se puede considerar

$$a^{C_6H_6} = x^{C_6H_6}$$

y por tanto

$$a^{H_2O} = 11{,}90 \cdot x^{C_6H_6}$$

y así hallamos las actividades en agua

2)

a)

1,5 l	0,005	Inicial	3 l	H_2O	Inicial
1,5 l	0,005 x	Final	3 l	0,005(1-x)	Total

$$11{,}90 = \frac{0{,}005(1-x)/3}{0{,}005x/1{,}5} \quad x = 0{,}040$$

Masa final: 0,005·0,04 x Pm = $4{,}71.10^{-2}$ g

b)

1,5 l	0,005	Inicial		
1,5 l	0,005 y	Final	3 l / 15	0,005(1-y)

$$11{,}90 = \frac{0{,}005(1-y)/0{,}2}{0{,}005y/1{,}5} \qquad y = 0{,}3865979$$

$$y^{15} = 6{,}44 \times 1^{-7}$$

Masa final: $3{,}22x10^{-9}$ Pm = $7{,}53.10^{-7}$ g

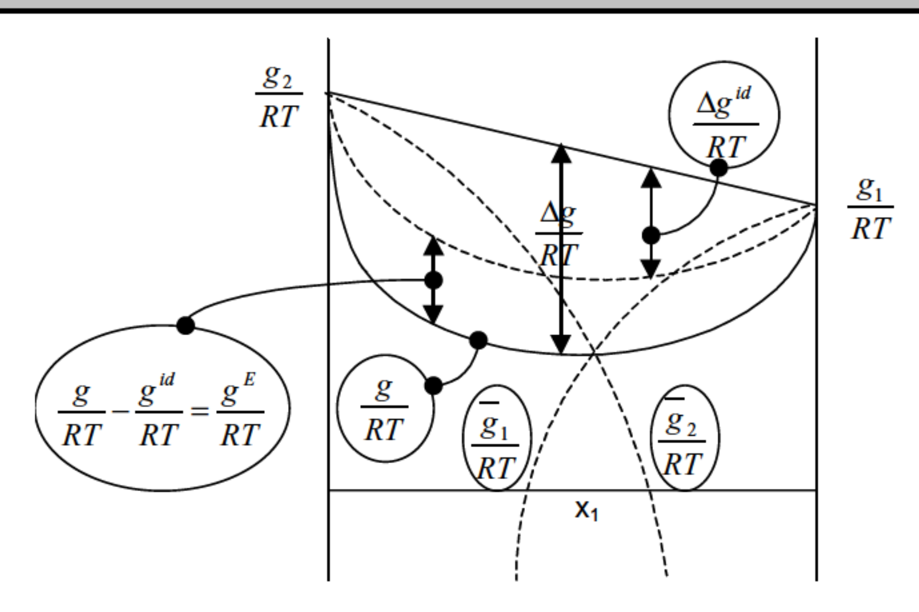
13.17. A la temperatura T y presión p los potenciales de Gibbs de los dos componentes de un sistema binario son

$$\frac{g_1}{RT} = 1{,}5 \qquad \text{y} \qquad \frac{g_2}{RT} = 2$$

siendo el potencial de exceso

$$\frac{g^E}{RT} = -1{,}5x_1.x_2$$

Determinar : 1) El potencial de Gibbs, g, y el potencial de mezcla Δg
2) g^{id} y Δg^{id} supuesto mezcla ideal
3) $\bar{g}_1/RT$ y $\bar{g}_2/RT$



1)

$$\frac{g}{RT} = \sum x_i \frac{g_i}{RT} + \sum x_i \ln x_i + \frac{g^E}{RT}$$

$$\frac{g}{RT} = 1{,}5x_1 + 2x_2 + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - 1{,}5x_1x_2$$

$$\frac{g}{RT} = \frac{g}{RT} - \sum x_i \frac{g_i}{RT} = \sum x_i \ln x_i + \frac{g^E}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - 1{,}5x_1x_2$$

2)

$$\frac{g^{id}}{RT} = \sum x_i \frac{g_i}{RT} + \frac{\Delta g^{id}}{RT} = 1{,}5x_1 + 2x_2 + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$$

$$\frac{\Delta g^{id}}{RT} = \sum x_i \ln x_1 = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$$

$$\left[\frac{d(g/RT)}{dx_1}\right]_{x_1=0} = -\infty$$

$$\left[\frac{d(g/RT)}{dx_1}\right]_{x=1} = +\infty$$

3)

$$\frac{\bar{g}_1}{RT} = \frac{g}{RT} + x_2\frac{d(g/RT)}{dx_1} \qquad \frac{d(g/RT)}{dx_1} = -0{,}5 + \ln x_1 - \ln x_2 - 1{,}5(x_2 - x_1)$$

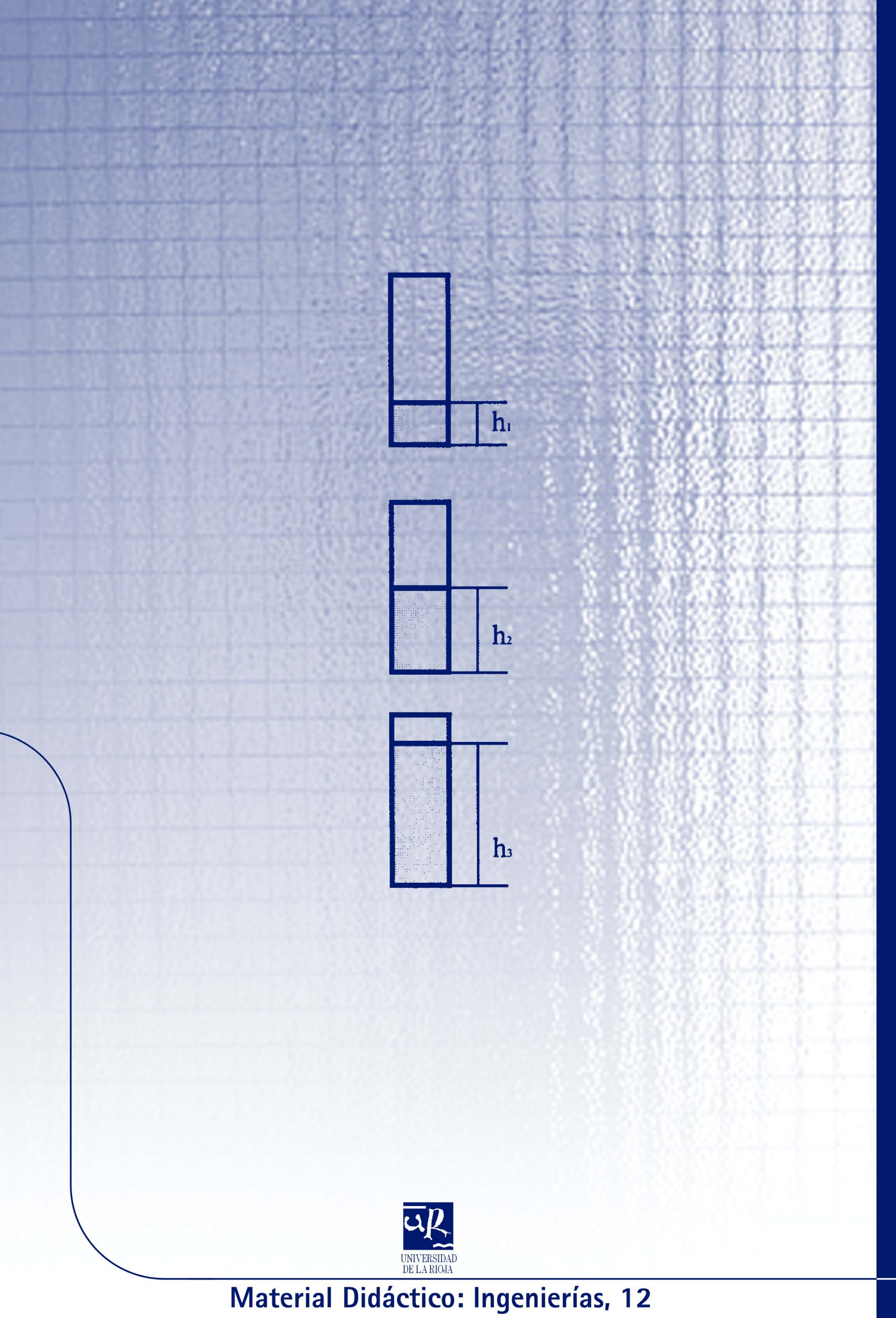
$$\frac{\bar{g}_2}{RT} = \frac{g}{RT} - x_1\frac{d(g/RT)}{dx_1} \qquad \frac{d(\bar{g}_1/RT)}{dx_1} = \frac{1}{x_1} + 3x_2$$

$$\frac{d(\bar{g}_2/RT)}{dx_1} = -\frac{1}{x_2} - 3x_1$$

$$\frac{\bar{g}_1}{RT} = 1{,}5 + \ln x_1 - 1{,}5x_2^2;\ \left(\frac{\bar{g}_1}{RT}\right)_{x_1=0} = -\infty; \left[\frac{d(\bar{g}_1/RT)}{dx_1}\right]_{x_1=0} = \infty; \left[\frac{d(\bar{g}_1/RT)}{dx_1}\right]_{x_1=1} = 1$$

$$\frac{\bar{g}_2}{RT} = 2 + \ln x_2 - 1{,}5x_1^2; \left(\frac{\bar{g}_2}{RT}\right)_{x_2=0} = -\infty; \left[\frac{d(\bar{g}_2/RT)}{dx_1}\right]_{x_1=0} = -1; \left[\frac{d(\bar{g}_2/RT)}{dx_1}\right]_{x_1=1} = -\infty$$

ÍNDICE



Material Didáctico: Ingenierías, 12